ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, W. H. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM
M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN
O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG
W. NERNST IN GÖTTINGEN, A. A. NOYES IN BOSTON
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON
R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, J. THOMSEN IN KOPENHAGEN
T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

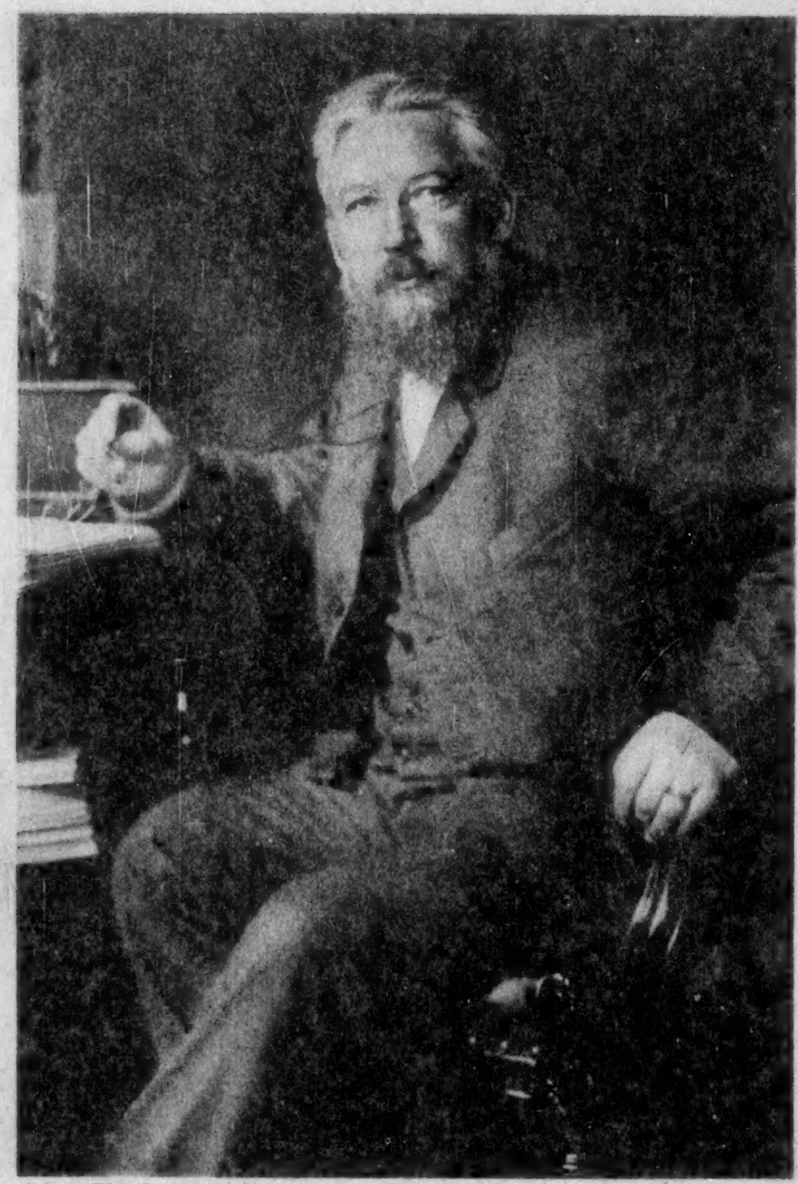
WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

SECHSUNDVIERZIGSTER BAND

MIT EINEM BILDNIS VON W. OSTWALD
UND 111 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1903


Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig.

Wi. Ostwald

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

124941

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, W. H. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM
M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN
O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG
W. NERNST IN GÖTTINGEN, A. A. NOYES IN BOSTON
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON
R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, J. THOMSEN IN KOPENHAGEN
T. E. THORPE IN LONDON
SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

SECHSUNDVIERZIGSTER BAND

MIT EINEM BILDNIS VON W. OSTWALD
UND 111 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1903

Friedrich Wilhelm Ostwald.

Am 20. Dezember 1903 sind 25 Jahre verflossen, seitdem Wilhelm Ostwald in Dorpat die Doktorwürde erhielt. Streng genommen entspricht freilich die Ende 1877 ebendaselbst eingereichte Magisterdissertation dem deutschen Doktorat, und die Dorpater Doktordissertation eher der hiesigen Habilitationsschrift. Wir halten uns jedoch an die landesübliche Nomenklatur, namentlich auch aus dem Grunde, weil gleichzeitig die Lehrtätigkeit Ostwalds begann.

Was sich auf die Jugendjahre unsers Jubilars bezieht, wird gerade mit Rücksicht auf den Festtag von berufener Hand verfasst erscheinen[1]). In Kürze sei jedoch hervorgehoben, dass Friedrich Wilhelm Ostwald am 21. August (2. September neuen Stils) 1853 als Sohn des Böttchermeisters Gottfried Wilhelm Ostwald zu Riga geboren wurde und dort seinen ersten Unterricht in der Kronsknabenschule, dann, von 1864—1872, im städtischen Realgymnasium erhielt. Hervorzuheben aus dieser letzten Periode ist, dass schon damals unser Redakteur eine handschriftliche Zeitung für seine Mitschüler herausgab, für die er Text und Figuren selbst herstellte, was mit Wilhelms vielseitigen Neigungen, zur Naturwissenschaft, zum Malen, zur Musik, zur Folge hatte, dass die vorgeschriebene Gymnasialzeit von fünf Jahren sich um zwei verlängerte.

Im Januar 1872 bezog dann Ostwald, wohl etwas gegen den Wunsch des Vaters, der in ihm den künftigen Ingenieur sah, die Universität Dorpat zum Studium der Chemie. Anfangs als teilnehmender Frater der Rigensis eintretend, wächst als-

---

[1]) Walden, Lebensbericht über W. Ostwald.

bald rasch das Tempo seiner Entwicklung; zwei Drittel der Studienprüfungen nahmen allerdings noch fast drei Jahre in Anspruch, das letzte Drittel dagegen (in Zusammenhang mit einer Wette) nur einen Monat, und im Januar 1875 wird Ostwald exmatrikuliert. In diesem Jahre erscheint auch, teilweise von Lemberg angeregt, die Erstlingsarbeit, die Kandidatenschrift; dieselbe ist auszugsweise im Journal für praktische Chemie veröffentlicht unter dem Titel: „Über die Massenwirkung des Wassers". Sie betrifft die teilweise Zersetzung von Wismutchlorid durch Wasser und bewegt sich also schon auf dem Gebiete der Chemie, das unsern Jubilar seither mit Vorliebe beschäftigte. In dieses Jahr 1875 fällt dann auch noch die Übernahme einer Assistentenstelle für Physik bei von Oettingen.

Die neue Umgebung, im physikalischen Institut, übt offenbar alsbald ihren Einfluss auf Ostwalds Arbeitsrichtung aus, und die schon in der ersten Arbeit angegriffenen Gleichgewichtsprobleme werden nunmehr mit physikalischen Hilfsmitteln verfolgt, was ebenfalls charakteristisch für die Ostwaldsche Arbeitsweise geblieben ist. In schneller Reihenfolge entstehen die bekannten volum-chemischen und optisch-chemischen Studien, in denen die gegenseitige Verdrängung von Säuren aus ihren Salzen in wässriger Lösung an Hand der begleitenden Änderung von Volum und Lichtbrechung verfolgt wird. Dieses Thema bietet gleichzeitig das Material für die Magisterdissertation[1]) (Ende 1877) und die Doktordissertation[2]) (20. Dezember 1878).

Nunmehr (Januar 1879) beginnt auch Ostwald seine akademische Lehrtätigkeit als Privatdozent mit einer Vorlesung über die chemische Verwandtschaftslehre, und alsbald, noch im selben Jahre, wird die Assistentenstelle für Physik mit der für Chemie bei Carl Schmidt vertauscht.

---

[1]) Volum-chemische Studien über Affinität. Dorpat 1877. H. Laakman.

[2]) Volum-chemische und optisch-chemische Studien. Dorpat 1878. H. Laakman.

Zwei Jahre später (1881) erfolgte die Berufung als Professor der Chemie an das Polytechnikum zu Riga, wo Ostwald sechs Jahre tätig war, um dann 1877 die Leipziger Professur für physikalische Chemie zu übernehmen.

Um in einer kurzen Skizze, wie der vorliegenden, nur einigermassen der erstaunlichen Forscher- und Lehrtätigkeit gerecht zu werden, welche Ostwald in der Spanne von nur 25 Jahren bewältigte, müssen wir dessen Werke von zwei Gesichtspunkten aus betrachten.

Vom erstern aus sehen wir in Ostwald den selbständigen Forscher und Denker, vom andern den Lehrer, Organisator und Reformator. In beider Hinsicht hat er seine Tätigkeit bis zu den letzten Konsequenzen durchgeführt.

Als Forscher und Denker ist Ostwald, beginnend mit einer so speziellen Untersuchung chemischen Gleichgewichts, wie der beim Wismutchlorid und Wasser, immer weiter emporgestiegen und schliesslich zu einer eigenen Weltauffassung gelangt.

Als Lehrer, Organisator und Reformator ist Ostwald ebenfalls bis zum letzten Endziel vorgedrungen; er beginnt seine Tätigkeit mit der Leitung von Laboratoriumsarbeiten; bald darauf begründet er sein eigenes Institut und wendet sich inzwischen breitern Kreisen zu, durch Ausgabe von Hand- und Lehrbüchern, sowie einer Zeitschrift, und durch Gründung einer Gesellschaft, um schliesslich mit der „Schule der Chemie“ sich den Anfangsstadien des menschlichen Denkens zuzuwenden und so von Grund aus seine Denkrichtung dem kommenden Geschlecht aufzuprägen.

Betrachten wir nun zunächst Ostwalds Forscher- und Denkertätigkeit näher. Wesentlich daran ist, dass bei ihm die chemischen Vorgänge an der Hand physikalischer Merkmale, wie Dichte, Brechung, Rotation, Lichtabsorption, Leitfähigkeit, elektromotorische Kraft verfolgt werden; von chemischen Bestimmungen werden höchstens die sehr einfachen titrimetrischen

Methoden angewandt. Diese Methodenwahl hängt wesentlich mit dem für Ostwalds Arbeiten charakteristischen Zug zusammen, in kurzer Zeit das ganze Gebiet, auf dem die Untersuchung sich bewegt, messend zu durchforschen, was sicher am besten gegen Einseitigkeit schützt. Ein öfters erstaunliches Zahlenmaterial wird dabei gesammelt und durchwegs ein neuer Einblick gewonnen. Ein Beispiel hierfür ist die siegreiche Verfolgung des Affinitätsproblems, das Ostwald sich von Anfang an stellte.

In ununterbrochener Reihe wird zur Beurteilung der Stärke von Säuren das eine Merkmal nach dem andern angesetzt, zunächst die gegenseitige Verdrängung, die schon in den volum- und optisch-chemischen Studien zur Aufstellung einer quantitativen Affinitätstabelle führte. Die darin enthaltenen Zahlen finden sich dann im wesentlichen wieder bei der Untersuchung der Wirksamkeit von Säuren in anderer Richtung, namentlich bei deren Einwirkung auf Acetamid, Methylacetat und Zucker und 1884 wird, unabhängig von Arrhenius, festgestellt, dass die Leitfähigkeit mit der chemischen Wirksamkeit der Säuren parallel geht.

Würde dies bei manchem Forscher eine Art von Schlussstein gebildet haben, so ist im Gegenteil bei Ostwald dieses Zusammentreffen der Ausgang zu neuer Arbeitsentfaltung, die uns in erster Linie das bekannte Verdünnungsgesetz schenkt. Vor allen Dingen aber zeigt sich die in dieser Beziehung funktionierend Dissociationskonstante als der geeignete quantitative Ausdruck für die ununterbrochen verfolgte Stärke einer Säure, und so war das erste Jugendproblem in glücklichster Weise gelöst. Gleichzeitig eröffnen sich hierbei weitere und weiteste Ausblicke, indem sich die gefundene Beziehung direkt auf die Basen anwenden lässt und das ganze Affinitätsproblem von einer neuen Seite beleuchtet wird. Ostwald nimmt dabei alsbald mit Wärme die Vertretung des Guldberg und Waageschen Massenwirkungsgesetzes in Händen, erklärt sich aber ebenso

deutlich gegen das Berthelotsche Prinzip der grössten Arbeit, um schliesslich einer der meist begeisterten Anhänger der Arrheniusschen Ionentheorie zu werden.

An diese glücklich erzielte Lösung des Jugendproblems reiht sich dann die zweite Periode der Ostwaldschen Forschungstätigkeit an, die vorwiegend der Elektrochemie gewidmet ist. Dieselbe setzt ein mit einer umfassenden Bestimmung der oben erwähnten Affinitätskonstanten durch Leitfähigkeitsmessung. Gegen 300 Säuren werden durchgemessen und, wenn die dabei vielleicht anfangs vorschwebende Möglichkeit, in diesen Konstanten eine sichere Grundlage zur Konstitutionsbestimmung zu finden, sich nicht verwirklicht hat, so brachte doch die Untersuchung nicht nur ein sehr wertvolles Material zur Beurteilung der Stärke, sondern auch ein Merkmal zur Beurteilung der etwaigen Identität der Säuren, deren Basizität, und besonders einen Einblick in die sich unsichtbar abspielenden Vorgänge, wie Hydrolyse und vorübergehende Existenz von wenig stabilen Körpern.

Der Leitfähigkeitsforschung schliesst sich dann die Verfolgung der elektromotorischen Kraft an, und alsbald wird auch dabei eine reiche Ernte erzielt: die elektrolytische Dissociation des Wassers wird zum ersten Male quantitativ festgestellt und eine sehr einfache Methode zur Bestimmung derjenigen geringen Löslichkeiten wie von Jodsilber ausgearbeitet, die des geringen Betrags wegen der Ermittlung durch die Leitfähigkeit nicht mehr zugänglich waren. In diese Periode fällt auch noch die schöne Bestätigung der Beziehung zwischen Gleichgewichtskonstante und elektromotorische Kraft durch Bredig und Knüpffer.

Damit ist gleichzeitig die dritte Periode in Ostwalds Forschertätigkeit eingeleitet, die man wohl am besten als die energetische bezeichnet und den Übergang bildet zur naturphilosophischen Ausbildung. Schon als Thema seiner Antrittsvorlesung in Leipzig hatte Ostwald sich die Energie und ihre

Umwandlungen gewählt; dann kam auch sein Untersuchungsgebiet, seitdem er sich der elektromotorischen Kraft gewidmet hatte, in unmittelbarer Berührung mit Energiefragen, und allmählich prägt sich diese Denkrichtung der ganzen Stellungnahme Ostwalds den grossen wissenschaftlichen Grundgedanken gegenüber auf. Er bekennt sich alsbald zu dem Standpunkt, dass die Naturwissenschaft ihre Aufgabe lösen kann, indem sie sich beschränkt auf die Energie und deren Umwandlungen. Die Annahme eines Substrats, der Materie, der Moleküle, der Atome, als Träger dieser Energie erscheint ihm überflüssig oder vielmehr unwissenschaftlich. Dies hat zur unmittelbaren Folge, dass Ostwald auf dem physikalischen Gebiet von den kinetischen Entwicklungen, die ja in erster Linie mit Molekülen arbeiten, absieht. Auf chemischem Gebiet stellt sich Ostwald analog zu den atomistischen Fragen, zur Strukturlehre. In alledem sieht Ostwald allerdings nicht ungeeignete Bilder, die man jedoch dereinst durch Zahlenbeziehungen ersetzen wird. Viele werden diese Auffassung im wesentlichen teilen, jedoch ungern das Hilfsmittel, das bis jetzt Kinetik und Atomistik bieten, entbehren.

Mir will scheinen, dass Ostwald für diese Seite seines Standpunkts ein offenes Auge hat, und dass sich gerade darauf seine jüngste Forschertätigkeit vorwiegend richtet. In der Chemie zeigt sich die Atomistik besonders dort schwer entbehrlich, wo es sich um Zustände handelt, die nicht dem Gleichgewicht entsprechen, wie dieses vorwiegend auf organischem Gebiete in der Isomerieerscheinung zu Tage tritt. Während man auf anorganischem Gebiete ohne Atomistik ziemlich weit kommen kann, da durch die Zusammensetzung die Stoffe dort durchweg eindeutig bestimmt sind, liegen die Verhältnisse bei den Kohlenstoffverbindungen anders und lassen sich durch einfache Annahmen über Atomlage leicht übersehen. Seit Gründung des neuen Leipziger Laboratoriums wendet sich dann auch Ostwald vorwiegend den Nichtgleichgewichtsanlagen zu, der Um-

wandlungsgeschwindigkeit, den Zeitfragen; wie er denn auch das neue Institut mit einem Vortrag über die Zeit eröffnet hat. Auch hier hat sich seither schon recht Wertvolles ergeben. In erster Linie haben die von Bodenstein fortgesetzten Untersuchungen über Bildung von Jod- und Selenwasserstoff eine ganze Gruppe von Ungleichgewichtszuständen, die als „faux équilibre" bezeichnet waren, beseitigt, ein Ereignis von prinzipiellem Interesse. Dann ist von Ostwald selbst wenigstens eine Andeutung gegeben, wonach die Verwandlungen bei organischen Verbindungen und auch anderweitige, die jetzt vorwiegend atomistisch gedeutet werden, energetisch aufzufassen sind Die verschiedenen Stoffformen gleicher Zusammensetzung, wie die Isomeren, lassen sich nämlich meistens durch ihre verschiedene freie Energie eindeutig bestimmen, und die Umwandlungen gehen dann so vor sich, dass die freie Energie schrittweise abnimmt und so alle möglichen Zwischenstadien durchlaufen werden, während der Atomist von sukzessiver Atomtrennung und -bindung spricht.

Aber vor allen Dingen sind unter dem Einfluss dieser Zeitbetrachtung die Arbeiten über Katalyse entstanden. Auch hier herrscht ein allgemeiner Gesichtspunkt vor, jetzt nicht von philosophischer, sondern von praktischer Tragweite. Der beschleunigende Katalysator ist nämlich der grosse Zeitersparer und spielt demnach in manchem technischem Betrieb eine wesentliche Rolle, ist vielleicht noch zu einer grössern berufen. So sehen wir denn die katalytischen Arbeiten einerseits rein wissenschaftlich betrieben und verdanken dem z. B. die schönen Untersuchungen Bredigs über die Knallgasbildung durch kolloidales Platin und können damit wohl auch die elegante Bearbeitung der periodischen Erscheinungen beim Chrom durch Ostwald selbst verbinden, in der sich besonders seine Fähigkeit zeigt, mit einfachen Mitteln in kurzer Zeit ein immenses Beobachtungsmaterial zu bewältigen. Anderseits führen diese katalytischen Studien direkt zur Praxis und unter Anregung

des Meisters schuf Dr. Gros das merkwürdige photographische Reproduktionsverfahren ohne Licht, die Katatypie.

Haben wir hiermit die eine grosse Seite der Ostwaldschen Tätigkeit verfolgt, von den einfachen und speziellen Anfangsgründen bis zu einer eigenen Anschauung über die meistumfassenden Probleme, die den Forscher allmählich mehr zum Philosophen ausbildet, so liegt jetzt vor uns das kaum übersehbare Gebiet, auf dem Ostwald nach aussen lehrend, redaktionell und organisierend tätig war. Ein scharf ausgeprägter Charakterzug liegt hier wohl zu Grunde. Ostwald wird nicht befriedigt durch das Erringen einer eigenen Ansicht; vielleicht sogar ist es ihm Hauptbedürfnis, den eigenen Gedanken andern zu übertragen, und zweifelsohne hat wesentlich dadurch die physikalische Chemie die Stelle eingenommen, die sie tatsächlich besitzt. Parallel mit der eigenen Forsch- und Denktätigkeit geht diese Aktion nach aussen.

Die erste akademische Lehrtätigkeit bringt so das grosse Handbuch, eine an und für sich schon respektable Leistung, welche seither das beste Nachschlagebuch auf dem Gebiete geblieben ist, und der ganzen Disziplin Seele und Körper gab. Von diesem Handbuch war die dann gegründete Zeitschrift für physikalische Chemie sozusagen die notwendige Folge: Das Gebiet war in ersterm organisch gegliedert; die Zeitschrift sollte Gelegenheit zur Weiterentwicklung in dem umgrenzten Rahmen bieten.

Kaum braucht erwähnt zu werden, in welch erfolgreicher Weise die Zeitschrift für physikalische Chemie diesen Zweck erfüllt hat; sie ist in stetig wachsendem Umfang Zentralorgan der neuen physikalischen Chemie geworden und bildet jetzt einen Katechismus der gesamten Leistungen, der für jeden auf dem Gebiete arbeitenden direkt unentbehrlich ist. Sie hat auch in der Hinsicht Schule gemacht, dass vor einigen Jahren in Amerika von Bancroft eine entsprechende in englischer und

vor ganz kurzen von Guye eine in französischer Sprache gegründet wurde.

Der sehr wesentliche Anteil, den Ostwald in der Zeitschrift für physikalische Chemie durch seine Referate, die er später auf die neuerschienenen Bücher beschränkte, hatte, mag besonders anfangs dem Redakteur viele Feinde verschafft haben, doch hat unzweifelhaft Ostwald durchweg das Richtige getroffen. Welche Stelle dann aber die im Leipziger Laboratorium ausgeführten Arbeiten in dieser Zeitschrift einnahmen, das zeigen beredt die drei starken Bände, welche, bei Eröffnung des neuen dortigen Instituts, das in der alten bescheidenen Einrichtung zustande gebrachte sammelten.

War die Zeitschrift in vieler Hinsicht die Konsequenz des Handbuchs, so war wiederum die Klassikerausgabe ein Ausläufer der Zeitschriftenarbeit, und die Zahl von 143 Bänden, die unter der nunmehrigen Redaktion von von Oettingen erschienen sind, beweist zur Genüge, wie zweckentsprechend auch dieses Unternehmen war. So nebenbei werden dann noch die nicht ganz leichten Abhandlungen von Gibbs deutsch umgearbeitet, ein Lehrbuch der anorganischen Chemie geschrieben und dann die schriftstellerische Lehrtätigkeit allmählich auf das jüngere und jüngste Geschlecht gerichtet, und so entstand der „Kleine Ostwald", der sich wesentlich dem studierenden Publikum zuwendet, und die jetzt eben noch in Arbeit befindliche allerliebste „Schule der Chemie", die sich rein zum Vergnügen liest

In Ostwald als Organisator bewundern wir den Mann von praktischem Sinn, der klar erkennt, was sich verwirklichen lässt, im Kleinen sowie im Grossen. In erster Hinsicht ist er der Konstrukteur von handlichen Laboratoriumsapparaten, die er gern selbst baut, und Ausarbeiter von bequemen Arbeitsmethoden. In seinem „Hand- und Hilfsbuch physiko-chemischer Messungen" sind sie zusammengestellt, und wenn im chemischen Laboratorium jetzt öfters z. B. zu elektrischen Messungen ge-

griffen wird, geschieht das wesentlich dank der durch Ostwald angebrachten Vereinfachungen. Ins grosse übersetzt, führte dieser Sinn für das Praktische zur mustergültigen Einrichtung des neuen Leipziger Instituts, das wesentlich der physikalischen Chemie gewidmet ist und den vielseitigen Sinn des Meisters verkörpert. Nicht besser können wir den diesbezüglich erzielten Erfolg zum Ausdruck bringen als durch einen vertraulichen Einblick in die Liste der Schüler Ostwalds, welche zur Mitwirkung an diesem Jubelband aufgefordert wurden. Diese Liste umfasst, mit Respekt gesagt, 147 Nummern, die sich zusammensetzen aus fast allen europäischen Staaten, gegen dreissig Amerikanern, und bei der Asien durch Japan, Afrika durch Ägypten vertreten ist; darunter befindet sich die stattliche Zahl von 34 jetzigen Professoren.

Vor allem ist dann aber Ostwald der Träger und Vorkämpfer neuer Auffassungen, wobei er mit gleicher Begeisterung für anderer als für eigene Errungenschaften eintritt. Wie energisch und warm ist nicht Ostwald für die Ansichten von Arrhenius ins Feld gegangen! Er kam damit schon bei seiner ersten grossen Arbeit über die Stärke der Säuren in Berührung und fand unabhängig von Arrhenius den Parallelismus zwischen Stärke und Leitfähigkeit. Wie oft zeigt die Geschichte in derartigen Fällen eine gewisse Entfremdung! Bei Ostwald das Gegenteil, es entsteht ein geradezu leidenschaftliches Zusammenwirken, wobei sich alsbald Nernst anschliesst. Die Ionentheorie wird allseitig in ihren Schlussfolgerungen geprüft, Bedenken werden Schlag für Schlag widerlegt, dann wird sie angewendet, zunächst rein wissenschaftlich, zur Bestimmung der elektrolytischen Dissociation des Wassers, der geringen Löslichkeit u. s. w.; dann aber wird versucht, weitere Kreise zu interessieren, und es entsteht die „Geschichte der Elektrochemie", die „Analytische Chemie" auf Grundlage der neuen Auffassungen, schliesslich die „Elektrochemische Gesellschaft", und wenn gerade jetzt Arrhenius' Leistung die höchste Anerkennung zu

Teil ward, wird er selbst wohl der erste sein, einzuräumen, dass Ostwald ihn in vieler Hinsicht durchgekämpft hat. Auch hier also durchschlagender Erfolg.

Wenn dann jemand auf eine 25jährige Tätigkeit mit Freude zurückblicken kann, so ist es unser Jubilar. Wo man sich auch hinwendet auf dem umfassenden Gebiet, das er bearbeitet hat, überall ist alles im Wachsen begriffen und der richtige Einblick in das gerade Erreichbare bewährt sich dadurch, dass dies Wachsen auch ohne direkte Mitwirkung des Meisters weiter geht. An die Zeitschrift für physikalische Chemie, die allmählich anwachsend, jetzt zum Teil von Hilfskräften besorgt wird, haben sich die „Annalen für Naturphilosophie“ angeschlossen, und wenn Ostwald im nächsten Jahre St. Louis besuchen wird, als Gast zur Beteiligung am Kongress, so ist es die Sektion für Naturphilosophie, von der diese Einladung ausgeht. Auch die Elektrochemische Gesellschaft hat sich weiter entwickelt, nicht nur dass analoge Gesellschaften in England und Amerika entstanden sind, sondern unter dem von Ostwald vorgeschlagenen Namen der Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie hat auch sie ihren Wirkungskreis ausgedehnt. Das erstaunliche bei dieser in immer weitern Kreisen sich ausdehnende Tätigkeit ist aber, dass weder das Interesse für das frühere Arbeitsgebiet, noch dessen Beherrschung verloren geht, und nur so erklärt es sich, dass derselbe Ostwald, der in seinem Denken schon weit über das Gebiet seiner ursprünglichen Tätigkeit hinaus ist und zum Philosophen auswächst, gleichzeitig ein kleines Buch schreibt, woraus der Anfänger die ersten Grundlagen der Chemie entnehmen kann.

Charlottenburg, 21. November 1903.

J. H. van 't Hoff.

Schriften von W. Ostwald.

Zusammengestellt von P. Walden.

I. Lehr- und Handbücher, Zeitschriften u. ä.

1885. Lehrbuch der allgemeinen Chemie. I. Band: Stöchiometrie. (X + 855 Seiten.) Leipzig, W. Engelmann.

1887. Dasselbe. II. Band: Verwandtschaftslehre. (XII + 909 Seiten.) Leipzig, W. Engelmann.

1889. Grundriss der allgemeinen Chemie. (IX + 402 Seiten.) Leipzig, W. Engelmann.

1890. Dasselbe. Zweite Auflage. Leipzig, W. Engelmann.

— Dasselbe. Englisch von J. Walker: Outlines of general chemistry. London.

1891. Dasselbe. Russisch von J. Kablukoff. Moskau.

— Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Zweite umgearbeitete Auflage. I. Band: Stöchiometrie. (XVIII + 1163 Seiten.) Leipzig, W. Engelmann.

— Solutions. Englische Übersetzung des vierten Buches der „Stöchiometrie", von M. Pattison Muir. London und New-York.

1892. J. Willard Gibbs: Thermodynamische Studien, übersetzt von W. Ostwald. (XIV + 409 Seiten.) Leipzig, W. Engelmann.

1893. Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Zweite umgearbeitete Auflage. II. Band, I. Teil: Chemische Energie. (XV + 1104 Seiten.) Leipzig, W. Engelmann.

— Grundriss der allgemeinen Chemie. Französisch von G. Charpy: Abrégé de chimie générale. Paris.

— Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen. (VIII + 302 Seiten.) Leipzig, W. Engelmann.

1894. Dasselbe. Englisch von J. Walker: Manual of physico-chemical measurements. London.

— Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. (VIII + 187 Seiten.) Leipzig, W. Engelmann.

1895. Dasselbe. Englisch von G. Mc Gowan: The scientific foundations of analytical chemistry. London und New-York.

— Dasselbe. Ungarisch von Arist. Kanitz.

1896. Dasselbe. Russisch von P. Walden. Riga.
— Elektrochemie. Ihre Geschichte und Lehre. (XVI + 1151 Seiten.) Leipzig, Veit & Co.
1897. Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. Zweite vermehrte Auflage. (X + 200 Seiten.) Leipzig, W. Engelmann.
— Arbeiten des physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig aus den Jahren 1887—1897. Vier Bände. (I. Band: X + 555 Seiten; II. Band: IV + 496 Seiten; III. Band: IV + 656 Seiten; IV. Band: IV + 550 Seiten.) Leipzig, W. Engelmann.
1898. Das physikalisch-chemische Institut der Universität Leipzig und die Feier seiner Eröffnung. (44 Seiten.) Leipzig, W. Engelmann.
— Ältere Geschichte der Lehre von den Berührungswirkungen. Dekanatsschrift. (44 Seiten.) Leipzig.
1899. Grundriss der allgemeinen Chemie. Dritte umgearbeitete Auflage. (VII + 549 Seiten.) Leipzig, W. Engelmann.
— Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie. Japanisch von J. Kametaka. Tokio.
1900. Grundlinien der anorganischen Chemie. (XIX + 795 Seiten.) Leipzig, W. Engelmann.
— The scientific foundations of analytical chemistry. Translated by G. Mc Gowan. 2. edition. London und New-York.
1901. Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. Dritte vermehrte Auflage. (XI + 221 Seiten.) Leipzig, W. Engelmann.
— Dasselbe. Italienisch von A. Bolis: Elementi scientifici di chimica analitica. Mailand.
1902. Grundriss der allgemeinen Chemie. Russisch von Th. Korbe. Moskau.
— Grundlinien der anorganischen Chemie. Russisch von M. Konowaloff. Moskau.
— Dasselbe. Englisch von A. Findlay: The principles of inorganic chemistry. London und New-York.
— Gemeinsam mit R. Luther: Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen. Zweite Auflage. (XII + 492 Seiten.) Leipzig, W. Engelmann.
— Vorlesungen über Naturphilosophie. (XIV + 457 Seiten.) Leipzig, Veit & Co.
— Dasselbe. Zweite Auflage. (XIV + 457 Seiten.) Leipzig, Veit & Co.
— Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Zweite umgearbeitete Auflage. II. Band, 2. Teil: Verwandtschaftslehre. (XI + 1188 Seiten.) Leipzig, W. Engelmann.

1903. Die Schule der Chemie. I. Teil: Allgemeines. (VII + 186 Seiten.) Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.

— Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Zweite umgearbeitete Auflage. Band I und Band II, I. Teil: Neudruck. Leipzig, W. Engelmann.

— Vorlesungen über Naturphilosophie. Russische Übersetzung von E. Radloff in St. Petersburg, sowie von M. Filipoff in Moskau.

— Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. Französich: Les principes scientifiques de la chimie analytique. Traduit par A. Hollard. Paris.

— Dasselbe. Polnisch: Chemia analityczna, L. Horwitz und M. Michalski. Warschau.

1904. Grundlinien der anorganischen Chemie. Zweite Auflage. Leipzig, W. Engelmann.

— Dasselbe. Französisch. Paris, bei Gauthier-Villars.

Ferner:

1887 (bis zur Gegenwart): Begründung und (gemeinsam mit J. H. van't Hoff) Herausgabe der Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre. Leipzig, W. Engelmann. Jetzt sind erschienen: **45** Bände.

1889. Begründung und bis 1893 Herausgabe der Klassiker der exakten Wissenschaften. Leipzig, W. Engelmann. Seit 1893 führt die Redaktion Prof. Dr. A. v. Oettingen. Bisher erschienen **143** Nummern. Hiervon sind von W. Ostwald übersetzt, bzw. mit Anmerkungen versehen und herausgegeben worden:

— Dalton und Wallaston, Die Grundlagen der Atomtheorie (Nr. 3).

— Gay-Lussac, Über das Jod (Nr. 4).

— Avogadro und Ampère, Abhandlungen zur Molekulartheorie (Nr. 8).

1890. Hess, Thermochemische Untersuchungen (Nr. 9).

1891. Hittorf, Über die Wanderung der Ionen. I. Teil (Nr. 21).

— Dasselbe. II. Teil (Nr. 23).

— Wilhelmy, Einwirkung der Säuren auf Rohrzucker (Nr. 29).

1892. Bunsen und Roscoe, Photochemische Untersuchungen. I. Hälfte (Nr. 34).

— Berzelius, Versuch, die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden (Nr. 35).

— Carnot, Betrachtungen über die bewegende Kraft des Feuers (Nr. 37).

— Bunsen und Roscoe, Photochemische Untersuchungen. II. Hälfte. (Nr. 38).

1893. A. v. Humboldt und Gay-Lussac, Das Volumgesetz (Nr. 42).
1894. Gay-Lussac, Dalton, Dulong und Petit u. a., Das Ausdehnungsgesetz der Gase (Nr. 44).
— Davy, elektrochemische Untersuchungen (Nr. 45).
— Scheele, Von der Luft und dem Feuer (Nr. 58).
1895. Kirchhoff und Bunsen, Chemische Analyse durch Spektralbeobachtungen (Nr. 72).
1896. Berthollet, Untersuchungen über die Gesetze der Verwandtschaft (Nr. 74).
1903. Hittorf, Wanderung der Ionen. I. u. II. Teil. Zweite erweiterte Auflage (Nr. 21 und 22).

Ferner:

1894 (Dez.) bis **1896** (Juni). Mitherausgabe der Zeitschr. für Elektrochemie.
1901. Begründung und Herausgabe der Annalen der Naturphilosophie. Leipzig, Veit & Co. Bisher erschienen zwei Bände.

II. Abhandlungen.

1875. Über die chemische Massenwirkung des Wassers. (Journ. f. prakt. Chemie [2] **12**, 264—270.)
1876. Volumchemische Studien. I. Abhandlung: Über das Bertholletsche Problem. (Pogg. Ann., Ergänzungsband **8**, 154—168.)
1877. Dasselbe. II. Abhandlung: Über den Einfluss der Basis auf die relative Affinität der Säuren. (Ann. d. Physik N. F. **2**, 429—454.)
— Dasselbe. III. Abhandlung: Über den Einfluss der Temperatnr auf die relative Affinität der Säuren. (Ann. d. Physik N. F. **2**, 671—672.)
— Volumchemische (und optisch-chemische) Studien. I. Abhandlung: Über die zwischen Säuren und Basen wirkende Verwandtschaft. (Journ. f. prakt. Chemie [2] **16**, 385—423.)
1878. Dasselbe. II. Abhandlung: Über Neutralisation. (Journ. f. prakt. Chemie [2] **18**, 328—371.)
1879. Chemische Affinitätsbestimmungen. I. Abhandlung. (Journ. f. prakt. Chemie [2] **19**, 468—484.)
1880. Dasselbe. II. Abhandlung. (Journ. f. prakt. Chemie [2] **22**, 251—260.)
— Volumchemische und optisch-chemische Studien. III. Abhandlung: Über die Massenwirkung des Wassers. (Journ. f. prakt. Chemie [2] **22**, 305—322.)
1881. Chemische Affinitätsbestimmungen. III. Abhandlung. (Journ. f. prakt. Chemie [2] **23**, 209—227.)

1881. Dasselbe. IV. Abhandlung. (Journ. f. prakt. Chemie [2] **23**, 517 bis 536.)

— Dasselbe. V. Abhandlung. (Journ. f. prakt. Chemie [2] **24**, 486—497.)

1882. Kalorimetrische Studien. I. Abhandlung. Über die Wechselwirkung neutraler Salze. (Journ. f. prakt. Chemie [2] **25**, 1—19.)

— Uber die Anfertigung und Korrektion von Büretten. (Journ. f. prakt. Chemie [2] **25**, 452—458.)

— Über die Einwirkung von Säuren auf Amide, speziell auf Acetamid. Vorläufige Mitteilung. (Journ. f. prakt. Chemie [2] **26**, 384.)

1883. Studien zur chemischen Dynamik. I. Abhandlung: Die Einwirkung der Säuren auf Acetamid. (Journ. f. prakt. Chemie [2] **27**, 1—39.)

— Dasselbe. II. Abhandlung: Die Einwirkung der Säuren auf Methylacetat. (Journ. f. prakt. Chemie [2] **28**, 449—495.

1884. Dasselbe. III. Abhandlung: Die Inversion des Rohrzuckers. I. Teil. (Journ. f. prakt. Chemie [2] **29**, 385—408.)

— Chemische Affinitätsbestimmungen. VI. Abhandlung: Die Löslichkeit des Weinsteins in verdünnten Säuren (nach Versuchen von O. Huecke). (Journ. f. prakt. Chemie [2] **29**, 49—52.)

— Dasselbe. VII. Abhandlung: Die Löslichkeit der Sulfate von Barium, Strontium und Calcium in verdünnten Säuren (nach Versuchen von Banthisch. (Journ. f. prakt. Chemie [2] **29**, 52—57.)

— Notiz über das elektrische Leitvermögen der Säuren. (Journ. f. prakt. Chemie [2] **30**, 93—95.)

— Zur Lehre von der chemischen Verwandtschaft. (Tageblatt der Vers. der Naturf. usw. zu Magdeburg, 83—84.)

— Über die Konstanten der chemischen Verwandtschaft. Russisch. (Journ. d. russ. physik.-chem. Gesellsch. **16**, 511—517.)

— Elektrochemische Studien. I. Abhandlung: Die elektrische Leitfähigkeit der Säuren. (Journ. f. prakt. Chemie [2] **30**, 225—237.)

1885. Über den Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit der Säuren und ihrer Reaktionsgeschwindigkeit. Russisch. (Journ. d. russ. physik.-chem. Gesellsch. **17**, 205—207.)

— Die Zuverlässigkeit elektrischer Widerstandsbestimmungen mit Wechselströmen. (Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 219—223.)

— Studien zur chemischen Dynamik. IV. Abhandlung: Die Inversion des Rohrzuckers. II. Teil. (Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 307 bis 317.)

— Elektrochemische Studien. II. Abhandlung: Das Verdünnungsgesetz. (Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 433—462.)

1885. Dasselbe. III. Abhandlung: Über den Einfluss der Zusammensetzung und Konstitution der Säuren auf ihre Leitfähigkeit. (Journ. f. prakt. Chemie [2] **32**, 300—374.)

1886. Dasselbe. IV. Abhandlung: Die elektrische Leitfähigkeit der Basen. (Journ. f. prakt. Chemie [2] **33**, 352—370.)

— On the seat of the elektromotive forces in the voltaic cell. (Phil. Magaz. [5] **22**, 70—72.)

— Electrochemical researches. (Phil. Magaz. [5] **22**, 104—118.)

1887. An die Leser. (Diese Zeitschrift **1**, 1—4.)

— Studien zur chemischen Dynamik. V. Abhandlung: Über die Affinitätsgrössen der Basen. (Journ. f. prakt. Chemie [2] **35**, 112—121.)

— Über die Natur der chemischen Verwandtschaft. (Diese Zeitschrift **1**, 61—62.)

— Über die Absorption von Gasen durch Petroleum. Nach Versuchen von S. Gniewosz und A. Walfisz. (Diese Zeitschrift **1**, 70—72.)

— Bemerkung über die Salze der pyroschwefligen Säure. Nach Versuchen von W. Meystowicz. (Diese Zeitschrift **1**, 73.)

— Elektrochemische Studien. V. Abhandlung: Über das Gesetz von Kohlrausch. (Diese Zeitschrift **1**, 74—86, 97—109.)

— Das Kompensations-Elektrometer. (Diese Zeitschrift **1**, 403—407.)

— Studien zur Kontaktelektrizität. (Festschrift der Polytechnischen Schule zu Riga, 139—168.)

— Dasselbe. (Diese Zeitschrift **1**, 583—610.)

1888. Zur Theorie der Lösungen. (Diese Zeitschrift **2**, 36—37.)

— Über Chromsäure. (Diese Zeitschrift **2**, 78—80.)

— Bemerkungen über einen Punkt der kinetischen Theorie der Gase. (Diese Zeitschrift **2**, 81—82.)

— Über die Zersetzung der Ammoniaksalze durch Bromwasser. Nach Versuchen von S. Raich. (Diese Zeitschrift **2**, 124—126.)

— Studien zur chemischen Dynamik. VI. Abhandlung: Über Oxydations- und Reduktionsvorgänge. (Diese Zeitschrift **2**, 127—147.)

— Bemerkung zu E. Wiedemanns „Hypothese der Dissoziation der Salze in sehr verdünnten Lösungen“. (Diese Zeitschrift **2**, 243 bis 244.)

— Über die Dissoziationstheorie der Elektrolyte. (Diese Zeitschrift **2**, 270—283.)

— Nachschrift zu O. E. Meyers Bemerkungen über einen Punkt der kinetischen Theorie der Gase. (Diese Zeitschrift **2**, 342.)

— Über Apparate zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Elektrolyten. (Diese Zeitschrift **2**, 561—567.)

1888. Elektrochemische Studien. VI. Abhandlung: Über die Beziehung zwischen der Zusammensetzung der Ionen und ihrer Wanderungsgeschwindigkeit. (Diese Zeitschrift **2**, 840–851.)

— Über die Bestimmung der Basizität der Säuren aus der elektrischen Leitfähigkeit ihrer Natriumsalze. (Diese Zeitschrift **2**, 901–904.)

— Über die Isomalsäure. (Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 3534–3538.)

1889. (Gemeinsam mit W. Nernst): Über freie Ionen. (Diese Zeitschrift **3**, 120–130.)

— Über die Affinitätsgrössen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Zusammensetzung und Konstitution derselben. (Diese Zeitschrift **3**, 170–197, 241–288, 369–422, Abdruck aus den Abhandlungen der K. Sächs. Gesells. der Wiss. **15**, 95–241.)

— Über Tropfelektroden. (Diese Zeitschrift. **3**, 354–358.)

— Zur Dissoziationstheorie der Elektrolyte. (Diese Zeitschrift **3**, 588 bis 602.)

— Exner und Tuma. (Diese Zeitschrift **4**, 570–574.)

— Sur les électrodes à gouttes de mercure. (Compt. rend. **108**, 401 bis 402.)

— Electrolytic dissociation. Answer to Mssrs. J. Brown and O. Kodge. (Electrician, Mai 1889.)

— Über die Einheit der Atomgewichte. (Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1021–1024, 1721–1722.)

— Thermisch-chemische Untersuchungen. (Lieb. Jahresber. für 1889, Seite 164–239.)

— Über Lösungen. (Humboldt **8**, 1–8.)

1890. On the theory of dropping electrodes. (Philos. Magaz. [5] **29**, 479–480.)

— On the action of semipermeable membranes in electrolysis. (Rep. of the Brit. Assoc. 1890, 746–747.)

— Elektrische Eigenschaften halbdurchlässiger Scheidewände. (Diese Zeitschrift **6**, 71–82.)

— Veränderliche Leitfähigkeit des destillierten Wassers. (Wied. Ann. **40**, 735–737.)

1891. Über Autokatalyse. (Ber. d. K. Sächs. Ges. d. Wissensch. **42**, 190 bis 192, Naturwiss. Rundschau **6**, 29–30, 1891.)

— Theorie der Lösungen. (Diese Zeitschrift **7**, 408, 416–426.)

— Magnetic rotation. (Journ. of the Chem. Society **59**, 198–202; Chem. News **63**, 80.)

— Sur les conductibilités des acides organiques isomères et de leurs sels. (Compt. rend. **112**, 229, 388–389.)

1892. Chemische Fernwirkung. (Diese Zeitschrift **9**, 540—552; Abdruck aus den Berichten der math.-physik. Klasse der K. Sächs. Ges. d. Wissensch. **43**, 239—252.)

— Über mehrbasische Säuren. (Diese Zeitschrift **9**, 553—562; Abdruck aus den Berichten der math.-physik. Klasse der K. Sächs. Ges. d. Wissensch. 1891, 228—238.)

— Studien zur Energetik. I. Teil. (Diese Zeitschrift **9**, 563—578; Abdruck aus den Berichten der math.-physik. Klasse der K. Sächs. Ges. d. Wissensch. **43**.)

— Studien zur Energetik. II. Teil. (Diese Zeitschrift **10**, 363—386; Abdruck aus den Berichten der math.-physik. Klasse der K. Sächs. Ges. d. Wissensch. **44**, Seite 211 ff.)

— Über die Farbe der Ionen. (Diese Zeitschrift **9**, 579—602; Abdruck aus den Abhandlungen der K. Sächs. Ges. d. Wissensch. **18**, 281 bis 307.)

— Einige Laboratoriumsapparate. (Fresenius' Zeitschrift f. analyt. Chemie **31**, 180—186.)

— On the Magnetic Rotation of Dissolved Salts. (Chem. News **65**, 83.)

— The Dissociation of Nitrogen Peroxyde. (Chem. News **65**, 83.)

— The Dissociation of Liquid Nitrogen Peroxyde. (Journ. Chem. Soc. **61**, 242—243.)

1893. Die Thermochemie der Ionen. (Diese Zeitschrift **11**, 501—514; Abdruck aus den Berichten der math.-physik. Klasse der K. Sächs. Ges. d. Wissensch. **45**, Seite 54—68.)

— Über die Leitung der Elektrizität durch Metalle. (Diese Zeitschrift **11**, 515—520; Abdruck aus den Berichten der math.-physik. Klasse der K. Sächs. Ges. d. Wissensch. 1892, 531—537.

— Die Dissoziation des Wassers. (Diese Zeitschrift **11**, 521—528; Abdruck aus den Berichten der math.-physik. Klasse der K. Sächs. Ges. d. Wissensch. 1893, Seite 1—9.

— Über den Erfinder der Methode des Schwebens zur Dichtebestimmung bei festen Körpern. (Diese Zeitschrift **12**, 94.)

— On the General Laws of Energetic. (Rep. of the Brit. Assoc. 1892, 661—662.)

— Über das Prinzip des ausgezeichneten Falles. (Berichte der K. Sächs. Ges. d. Wissensch. **45**, 599 - 603.)

1894. Dasselbe. (Ber. d. K. Säch. Ges. d. Wissensch. **46**, 276—278; **47**, 37.)

— Chemische Theorie der Willensfreiheit. (Berichte der K. Sächs. Ges. d. Wissensch. **46**, 334—343.)

1895. Über den Ort der elektromotorischen Kraft. (Zeitschrift f. Elektroch. 1895, 123—133.)

— Über physico-chemische Messmethoden. (Diese Zeitschrift **17**, 427 bis 445; aus den Berichten der math.-physik. Klasse der K. Sächs. Ges. d. Wissensch. **47**.)

— Über rotes und gelbes Queksilberoxyd. (Diese Zeitschrift **18**, 159 bis 160.)

— Chemische Betrachtungen. (Aula **1**, 21—27.)

1896. Zur Energetik. (Wied. Ann. **58**, 154—167.)

— Wilhelm Hittorf. (Zeitschr. f. Elektroch. **3**, 161—162.)

1897. Studien zur Bildung und Umwandlung fester Körper. I. Abhandlung: Übersättigung und Überkaltung. (Diese Zeitschrift **22**, 289—330, abgedruckt aus den Ber. d. K. Sächs. Ges. d. Wissensch. **49**.)

— Betrachtungen über die Dampfdrucke gegenseitig löslicher Flüssigkeiten. (Wied. Ann. **63**, 336—341.)

— Elektrizitätsdiebstahl. (Deutsche Juristen-Zeitung **2**, 115—117, 1897.)

1898. Das Jacqueselement. (Amer. Electrician **18**, 16—17.)

— (Gemeinsam mit Landolt und Seubert): I. Bericht der Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte. (Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2761—2768.)

1899. Jacobus Henricus van 't Hoff. (Diese Zeitschrift **31**, V bis XVIII.)

— Periodische Erscheinungen bei der Auflösung des Chroms in Säuren. I. Mitteilung. (Abhandlungen der K. Sächs. Ges. d. Wissensch. **25**, 221—248; abgedruckt in dieser Zeitschrift **35**, 33—76.)

— Periodisch veränderliche Reaktionsgeschwindigkeiten. (Physikal. Zeitschr. **1**, 87—88.)

— Dampfdrucke ternärer Gemische. (Abhandlungen der K. Sächs. Ges. d. Wissensch. **25**, 415—453.)

1900. Über Oxydationen mittels freien Sauerstoffs. (Diese Zeitschrift **34**, 248—252.)

— Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper. (Diese Zeitschrift **34**, 495—503.)

— Periodische Erscheinungen bei der Auflösung des Chroms in Säuren. II. Mitteilung. (Diese Zeitschrift **35**, 204—256; Abdruck aus den Abhandlungen der K. Sächs. Ges. d. Wissensch. **26**.)

— Über die absoluten Potentiale der Metalle nebst Bemerkungen über Normalelektroden. (Diese Zeitschrift **35**, 333—339.)

1900. (Gemeinsam mit Landolt und Seubert: II. Bericht der Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte. (Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1847—1883.)

1901. (Gemeinsam mit Landolt und Seubert): III. Bericht. (Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4353—4384; Berichtigung dazu: Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1240.)

— Elektrodenpotentiale und absolute Potentiale. Gegenbemerkung an Wilsmore. (Diese Zeitschrift **36**, 97—98.)

— Berichtigung. (Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 448.)

— Kohlrausch, Die Energie oder Arbeit und die Anwendung des elektrischen Stromes. (Deutsche Literaturzeitung.)

— Zur Einführung. (Annalen der Naturphilosophie 1901, **1**, 1—4.)

— Betrachtungen zu Kants „Metaphysischen Anfangsgründen der Naturwissenschaften" I. (Annal. d. Naturphilos. **1**, 50—61.)

1902. Zur Lehre von den Löslichkeitslinien. (Diese Zeitschrift **42**, 503—504.)

— Bemerkungen zu dem „Bericht der internationalen Atomgewichts-Kommission". (Diese Zeitschrift **42**, 637—639; sowie Zeitschr. f. anorgan. Chemie **34**, 257—259.)

— Über die Einführung des Begriffs der Arbeit beim Unterricht in der Mechanik. (Zeitschr. f. mathem. u. naturwiss. Unterr. **33**, 10 bis 26.)

— Bunsen-Gesellschaft? (Zeitschr. f. Elektrochem. **8**, 154—155.)

— Wissenschaftliche Massenarbeit. (Annal. d. Naturphilos. **2**, 1—28.)

1903. Eine Lebensfrage. Studie zur politischen Chemie. (Schwäbischer Merkur, 1903.)

Ausserdem erschienen wiederholt:

Abhandlungen in populären Zeitschriften, Revüen u. ä., z. B. in „Humboldt", in der „Nordischen Revue" usw.

III. Dissertationen, Reden und Vorträge; Referate und Rezensionen.

1877. Volumchemische Studien über Affinität. Magisterdissertation. (53 Seiten.) Dorpat, H. Laakmann.

1878. Volumchemische und optisch-chemische Studien. Doktordissertation. (46 Seiten.) Dorpat, H. Laakmann.

1884. In Sachen der modernen Chemie. Offener Brief an Herrn Albr. Rau. (22 Seiten.) Riga, J. Deubner.

1888. Die Energie und ihre Wandlungen. Antrittsvorlesung, Leipzig. (25 Seiten.) Leipzig, W. Engelmann.

1890. Altes und Neues in der Chemie. Vortrag. (Verhandl. der Ges. d. Naturf. und Ärzte, 1890, Seite 86—101.)

1892. Fortschritte der physikalischen Chemie in den letzten Jahren. Vortrag. (Verhandl. der Ges. deutsch. Naturf. usw., 1891, 61 bis 71.)

1894. Das Chemometer. (Diese Zeitschrift **15**, 399—408; Vortrag, gehalten auf der Naturf.-Vers. zu Nürnberg, 1893.)

— Die wissenschaftliche Elektrochemie der Gegenwart und die technische der Zukunft. Vortrag. (Diese Zeitschrift **15**, 409—421; sowie Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem. **1**, 81—84, 122 bis 126.)

— Johann Wilhelm Ritter, der Begründer der wissenschaftlichen Elektrochemie. Vortrag. (Ber. der I. Jahresversamml. d. deutsch. Elektrochem. Ges., 1894, Seite 12—23.)

— Eilhard Mitscherlich. Rede bei der Denkmalsenthüllung. (Ges. Schriften von E. Mitscherlich. 1896, 663—664.)

1895. Die Überwindung des wissenschaftlichen Materialismus. Vortrag. (Diese Zeitschrift **18**, 305—320; Verhandl. der Ges. deutsch. Naturf. und Ärzte in Lübeck, Seite 155—168.)

— Dasselbe. (Separat: 36 Seiten.) Leipzig, Veit & Comp.

1896. Dasselbe. Russisch von G. Walden. Riga.

1897. Über wissenschaftliche und technische Bildung. Vortrag. (Zeitschrift f. Elektrochem. **4**, 5—11.)

1898. Über das Problem der Zeit. (Abgedruckt in: „Das physikalisch-chemische Institut der Universität Leipzig und die Feier seiner Eröffnung".) Leipzig, W. Engelmann.

1902. Gedenkrede auf Robert Bunsen. (Zeitschr. f. Elektroch. **7**, 608 bis 618.)

— Rede am Grabe Bunsens. (Zeitschr. f. Elektroch. **7**, 687—688.)

— Gedenkrede auf Robert Bunsen. (28 Seiten.) Halle a. S., W. Knapp.

— Über Katalyse. Vortrag. (Verhandl. der Ges. deutsch. Naturf. und Ärzte, 1901, 184—201.)

— Dasselbe. (Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 995—1004.)

— Dasselbe. (Naturwiss. Rundschau **16**, 529—535, 545—547.)

— Dasselbe. (Physikal. Zeitschr. **3**, 313—323.)

— Dasselbe. (Separat: 32 Seiten.) Leipzig, S. Hirzel.

— Catalysis. (Nature **65**, 522—526.)

1903. Ingenieurwissenschaft und Chemie. Vortrag (Zeitschr. des Vereins Deutscher Ingenieure, Berlin 1903 und Wissenschaftl. Beilage zur Allgemeinen Zeitung, München. 1903).

Ausserdem seit:

1887 bis jetzt (August 1903) in dieser Zeitschrift ungefähr **3880** Referate über wissenschaftliche Arbeiten, sowie **890** Rezensionen über Bücher u. ä.

1902 in den Annalen der Naturphilosophie über **30** Rezensionen über Bücher u. ä.

Riga, August 1903.

Inhalt des sechsundvierzigsten Bandes.

Über die Löslichkeitsverhältnisse einiger schwerlöslicher Silbersalze.

Nach Versuchen von A. J. Cox

mitgeteilt von

R. Abegg.

Ostwald hat in seinem grossen Lehrbuch der allgemeinen Chemie[1]) zuerst die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, dass die Potentialmessungen von Metallelektroden, die durch ihre schwerlöslichen Salze depolarisiert werden, dazu dienen können, die Löslichkeit dieser Salze, die auf analytischem Wege nicht oder nur sehr schwierig direkt messbar ist, auf Grund der Nernstschen Theorie zu ermitteln. Er hat diesem Gedanken zur Illustration gleichzeitig eine Reihe von solchen Messungen an Silbersalzen mitgegeben, und seitdem hat eine grosse Zahl analoger Messungen die Brauchbarkeit und Fruchtbarkeit dieses Ostwaldschen Gedankens erwiesen. Es erschien uns deshalb angebracht, dem Vater dieses Gedankens zu seinem Silberjubiläum die folgende kleine Untersuchung zu widmen, die nach der gedachten Methode über die Löslichkeit einiger noch nicht untersuchter Silberniederschläge Aufschluss verschaffen sollte.

Wie insbesondere die Arbeit von Cl. Immerwahr[2]) gezeigt hat, besitzt die Kenntnis der Löslichkeit schwerlöslicher Salze ein weitgehendes Interesse, weil sich in ihr die elektrochemische Natur, die Elektroaffinität, der beiden Salzkomponenten einigermassen additiv ausprägt, so dass die Löslichkeitsfolge einer Reihe schwerlöslicher Salze desselben Kations über die Elektroaffinitätsabstufung ihrer Anionen wenigstens annähernde Schätzungen ermöglicht, die deshalb wichtig sind, weil für die meisten Anionen keine umkehrbaren Elektroden erster Art existieren, die über ihr elektrolytisches Potential aufklären könnten.

Zur Messung der Silberpotentiale dienten Gefässe, wie sie in Ostwald-Luthers bekanntem Hand- und Hilfsbuch beschrieben sind; die Elektroden waren elektrolytisch versilberte Feinsilberdrähte, als zweites

[1]) Bd. II[1], 882. Leipzig 1893.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 477 (1900/01).

Halbelement wurde die Ostwaldsche Normalelektrode benutzt, als Messapparat ein Frankescher Kompensationsapparat, der sich als sehr bequem und praktisch bewährt hat. Die Messresultate werden im folgenden ausnahmslos auf das Potential der Normalelektrode (N. E.) als Nullwert bezogen, geben also unmittelbar die beobachtete *EMK* an und gelten sämtlich für 25°.

AgCl und AgBr.

Als Vergleichswerte wurden die schon vielfach gemessenen Potentiale mit *AgCl* und *AgBr* bestimmt; es ergab sich:

$$Ag \mid AgCl,\ 0{\cdot}1\text{-n. } KCl \mid \text{N. E.} = +\,0{\cdot}015 \text{ Volt}$$
$$Ag \mid AgBr,\ 0{\cdot}1\text{-n. } KBr \mid \text{N. E.} = -\,0{\cdot}133 \text{ „}$$

Die Differenz beider Werte 0·148 Volt stimmt genau mit dem Wert von Goodwin[1]) überein, nicht ganz so gut mit dem von Thiel[2]) gefundenen Wert:

$$Ag \mid AgCl,\ 1\text{-n. } KCl \mid \text{N. E.} = -\,0{\cdot}050,$$

der 0·065 Volt für die Konzentrationsdifferenz 0·1-n. → 1-n. *KCl*, also etwa 0·01 Volt zu viel liefert. Diese für den vorliegenden Zweck gleichgültige Unsicherheit des Nullpunktes dürfte an einer Verschiedenheit der beiderseits benutzten N. E. liegen.

AgCNS.

Küster und Thiel[3]) haben inzwischen die Kette $Ag \mid AgCNS,\ 0{\cdot}1\text{-n. } KCNS \mid 0{\cdot}1\text{-n. } KBr,\ AgBr \mid Ag = +\,0{\cdot}015$ Volt ermittelt, woraus:

$$Ag \mid AgCNS,\ 0{\cdot}1\text{-n. } KCNS \mid \text{N. E.} = -\ 0{\cdot}127 \text{ Volt}$$

folgt, während wir − 0·105 bei einigen nicht sehr konstanten Ablesungen fanden, die wir nach dem Erscheinen der Küster-Thielschen Arbeit nicht weiter verfolgten.

Die Löslichkeit von *AgCNS* wurde hier noch auf einem von Bodländer und Fittig[4]) gegebenen zweiten Wege bestimmt, indem seine Auflösung in Ammoniak von verschiedener Konzentration zum Komplexsalz $Ag(NH_3)_2CNS$ gemessen wurde: Bezeichnet L das Löslichkeitsprodukt des *AgCNS*, k die Dissociationskonstante des Komplexions $Ag(NH_3)_2^{\cdot}$ in $Ag^{\cdot} + 2\,NH_3$ und c seine Konzentration in der Ammoniaklösung, so gelten folgende Beziehungen:

---
1) Diese Zeitschr. **13**, 651 (1894).
2) Zeitschr. f. anorg. Chemie **24**, 35 (1900).
3) Zeitschr. f. anorg. Chemie **33**, 130 (1903).
4) Diese Zeitschr. **39**, 597 (1902).

$$(Ag^{\cdot}).(CNS') = L \quad (1)$$

$$(Ag^{\cdot}).(NH_3)^2 = k.c, \quad (2)$$

woraus unter Berücksichtigung, dass auch $(CNS') = c$, folgt:

$$\sqrt{L} = \frac{c}{(NH_3)}\sqrt{k}. \quad (3)$$

Man ersieht, dass $c:(NH_3)$ eine Konstante sein muss. Die Werte von c wurden als Verdampfungsrückstand eines bestimmten Volumens der mit $AgCNS$ gesättigten NH_3-Lösungen bestimmt, deren NH_3-Gehalt a vorher bekannt war, so dass auch die ausserhalb des Komplexes verbliebene NH_3-Konzentration damit gegeben war, die nach dem Vorgang von Bodländer und Fittig in aktive Masse (NH_3) umgerechnet wurde. Die Dissociationsgrade α des Komplexsalzes sind ebenfalls nach dem Vorgang der genannten Forscher angenommen worden.

a	c	$100\,\alpha$	freies (NH_3)	(NH_3)	$\frac{10^3 . c}{(NH_3)}$
0·2761	0·001518	95	0·2734	0·2794	4·53
0·4435	0·002139	95	0·4392	0·4546	4·48
0·5865	0·00295	95	0·5806	0·612	4·58
1·3247	0·00720	97	1·3105	1·449	4·59

Mit Hilfe des Mittelwertes $\frac{c}{(NH_3)} = 4{\cdot}5.10^{-3}$ und des Bodländerschen Wertes $k = 6{\cdot}8.10^{-8}$ ergibt sich aus (3):

$$\sqrt{L} = 4{\cdot}8.10^{-3}.\sqrt{6{\cdot}8.10^{-8}} = 1{\cdot}25.10^{-6}.$$

Nehmen wir mit Thiel (loc. cit.) die Löslichkeit des $AgCl = 1{\cdot}4.10^{-5}$ an, so ergibt die genannte Messung von Küster und Thiel für $AgCNS$ die Löslichkeit, die ja der Wurzel aus dem Löslichkeitsprodukt $\sqrt{L}$ gleich ist, zu $1{\cdot}1.10^{-6}$.

Die gute Übereinstimmung mit dem Wert aus der NH_3-Löslichkeit beweist, dass die Messung von Küster und Thiel richtig und unserer provisorischen EMK-Bestimmung vorzuziehen ist.

Ag_2O.

Die EMK-Messungen ergaben:

1. $Ag \mid Ag_2O$, 0·1-n. $^1/_2 Ba(OH)_2$ | N.E. = + 0·111 Volt
2. $Ag \mid Ag_2O$, 0·443-n. $^1/_2 Ba(OH)_2$ | N.E. = + 0·075 „

Die Variation durch die OH'-Konzentration stimmt gut mit der Nernstschen Formel überein.

Die Differenz gegen die entsprechende $AgCl$-Kette beträgt für 1. + 0·096 Volt, es ist aber zu berücksichtigen, dass beim Hydroxyd noch

eine Diffusionskette 0·1-n. $Ba(OH)_2$ | 1-norm. KCl mitgemessen ist, die wir auf 0·010 Volt schätzen wollen.

Da sie im Sinne der Hauptkette wirkt, ist diese Korrektion abzuziehen, so dass als Effekt der $Ag^{\cdot}$-Konzentrationsdifferenz + 0·101 Volt verbleibt.

Sonach wäre die gesättigte Lösung von Ag_2O $10^{\frac{0.101}{0.059}} = 50$mal so konzentriert an $Ag^{\cdot}$ als die von $AgCl$, d. h. $7 \cdot 10^{-4}$.

Löslichkeitsversuche in Ammoniak ergaben (c bedeutet hier Konzentration des komplexen $Ag(NH_3)_2OH$):

a	c	$100\,\alpha$	freies NH_3	(NH_3)	$\frac{c}{(NH_3)}$
0·1145	0·0362	89	0·0421	0·04225	0·76
0·2291	0·0732	86	0·0827	0·0832	0·76
0·4400	0·1386	84	0·1628	0·1646	0·71
0·6765	0·2136	82	0·2493	0·2538	0·69
0·920	0·2958	81	0·3284	0·3372	0·71

Daraus folgt:

$$\sqrt{L} = 0{\cdot}71 . \sqrt{6{\cdot}8 . 10^{-8}} = 1{\cdot}8 . 10^{-4}$$

$$(Ag^{\cdot}) \cdot (OH') = L = 3{\cdot}2 . 10^{-8}.$$

Die Resultate der NH_3-Löslichkeit stimmen sehr gut überein mit den gleichen Bestimmungen von Whitney und Melcher[1]), die inzwischen erschienen sind.

Die von Noyes und Kohr[2]) direkt analytisch gefundene Löslichkeit des Ag_2O beträgt $2{\cdot}16 . 10^{-4}$. Aus der Untersuchung des Gleichgewichts mit $AgJO_3$ schliessen diese Forscher, dass der Dissociationsgrad des Oxyds in der gesättigten Lösung nur etwa 70% betrage, so dass die $Ag^{\cdot}$-Konzentration dann zu $1{\cdot}5 . 10^{-4}$ reduziert würde. Die Übereinstimmung mit unserer Zahl ist jedenfalls recht nahe und zeigt, dass der Löslichkeitswert aus der EMK — jedenfalls infolge Unsicherheit das Betrages der Diffusionskette — nur die Grössenordnung wiedergibt.

Ag_2CO_3.

Es fand sich die EMK:

$$Ag \mid Ag_2CO_3,\ 0{\cdot}1\text{-n. } {}^1/_2 Na_2CO_3 \mid \text{N. E.} = +\ 0{\cdot}226 \text{ Volt},$$

Auch diese Kette enthält eine Diffusionskraft, nämlich die von 0·1-n. $^1/_2 Na_2CO_3$ | 1-n. KCl, die für die Kationen im Sinne der Hauptkette liegt, während sie für die Anionen entgegengesetzt ist. Für eine an-

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 78 (1903).
[2]) Diese Zeitschr. **42**, 336 (1903).

nähernde Ermittlung der Ag_2CO_3-Löslichkeit mag es daher erlaubt sein, sie zu vernachlässigen. Dann ergibt sich in der 0·1-n. $\frac{1}{2}Na_2CO_3$-Lösung die $Ag^{\cdot}$-Konzentration unter Bezug auf die 0·1-n. KCl, $AgCl$-Kette zu

$$10^{\frac{0.211}{0.059}} \text{ mal } Ag^{\cdot} \text{ in 0·1-n. } KCl.$$

Nimmt man den Dissociationsgrad von 0·1-n. KCl zu 86% an und das Löslichkeitsprodukt des $AgCl = 2 \cdot 10^{-10}$, so wird dies zu:

$$10^{-3.58} . 2.33 . 10^{-9} = 9 . 10^{-6}.$$

Das Löslichkeitsprodukt des Ag_2CO_3, $L = (Ag^{\cdot})^2 . CO_3''$, wäre also $81 . 10^{-12} . 0.05 = 4 \cdot 10^{-12}$, so dass in gesättigter rein wässriger Lösung, wo:

$$CO_3'' = 2 Ag^{\cdot},\ L = 2(Ag^{\cdot})^3, \text{ also } Ag^{\cdot} = \sqrt[3]{\tfrac{1}{2} L} = \sqrt[3]{2 \cdot 10^{-12}} = 1.25 . 10^{-4}.$$

Eine Kontrolle dieser Zahl durch die Löslichkeit in Ammoniak ist in derselben Weise wie für $AgCNS$ und Ag_2O nicht wohl möglich, da die Löslichkeit bei Ag_2CO_3 schon so gross ist, dass fast gar kein NH_3 mehr ausserhalb komplexer Bindung übrig bleibt; so finden sich im Liter 0·226-n. NH_3: 0·0553 Mol Ag_2CO_3
und: 0·46-n. NH_3: 0·1125 Mol Ag_2CO_3
gelöst, denen als $[Ag(NH_3)_2^{\cdot}]_2CO_3$ 0·221 resp. 0·45 Mol NH_3 entsprechen. Die sehr geringe Menge des freibleibenden Ammoniaks wird durch die auf ihr sich anhäufenden Versuchsfehler der a- und c-Bestimmung, deren Differenz sie darstellt, so entstellt, dass keine brauchbaren Konstanten zu erhalten sind.

Der Vergleich der Löslichkeiten von Ag_2CO_3 und $AgCNS$ in Ammoniak von gleichem Titer zeigt folgendes:

NH_3-Titer	$c_{(Ag_2CO_3)\,1/2}$	c_{AgCNS}	Verhältnis
0·226	0·1106	0·00116	95
0·46	0·225	0·00237	95

Das Verhältnis der Löslichkeiten beider Salze in Ammoniak gleicher Gesamtkonzentration ist also nahezu dasselbe, wie das Verhältnis ihrer Ionenkonzentrationen in rein wässriger Lösung:

$$1.25 . 10^{-4} : 1.25 . 10^{-6} = 100.$$

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes lässt diese Beziehung nicht erwarten, da das Dissociationsschema der beiden Salze nicht dasselbe ist, sondern $AgCNS$ binär, Ag_2CO_3 ternär dissociiert.

Für die Salze vom binären Typus ist diese Beziehung aber eine

leicht ersichtliche Konsequenz der Formel (3), denn es ist für jedes solche Salz:

$$c = (NH_3) \cdot \sqrt{\frac{L}{k}} = (a - 2c) \cdot \sqrt{\frac{L}{k}} \cdot$$

Geht man also von gleicher Ammoniakkonzentration a aus, und ist — was wichtig zu beachten ist — die Löslichkeit c des Silbersalzes noch nicht erheblich im Vergleich zu a, so ist c proportional $\sqrt{L}$, d. h. der Ag-Konzentration in reinwässriger gesättigter Lösung.

Ag_2CrO_4.

Der Grössenordnung nach die gleiche Löslichkeit wie das Karbonat zeigt das Chromat; denn die Kette:

$$Ag \mid Ag_2CrO_4,\ 0{\cdot}1\text{-n. } K_2CrO_4 \mid \text{N. E.} = +\ 0{\cdot}227 \text{ Volt.}$$

Die Chromatpotentiale erwiesen sich jedoch leider als sehr wenig konstant oder, genauer gesagt, sehr selten reproduzierbar; denn häufig behielten auch Elektroden lange Zeit unveränderte Werte, die aber bei Wiederholung oft um 20 Millivolt ohne ersichtlichen Grund abwichen. Die Elektroden bestanden aus Feinsilberblechen, die nach chemischer Säuberung in starker $H_2Cr_2O_7$-Lösung mit einem gut haftenden Überzug von Ag_2CrO_4 überkleidet wurden. Auch galvanische Chromatierung war ohne bessern Erfolg versucht worden.

Die Messungen mit solchen Elektroden hätten deshalb besonderes Interesse, weil sie zur Ermittlung der unbekannten CrO_4''-Konzentrationen in Bichromaten und Chromsäure und somit zur Feststellung des Gleichgewichts

$$Cr_2O_7'' \rightleftarrows CrO_3 + CrO_4''$$

hätten dienen können.

Doch erwiesen sich die $AgCrO_4$-Elektroden in $K_2Cr_2O_7$- und $H_2Cr_2O_7$-Lösungen noch weniger konstant und offenbar nicht reversibel.

Es wäre möglich, dass man mit solchen Elektroden gar kein Silber-, sondern nur ein Oxydationspotential finden kann, wie es nach dem hohen Oxydationspotential der Chromatstufe[1]) wahrscheinlich ist. Die Löslichkeit des Ag_2CrO_4 müsste, nach dem Vergleich der Potentiale, mit der des Ag_2CO_3 etwa übereinstimmen.

$AgBO_2$.

Das Boratpotential liess sich nur einigermassen konstant einstellen; die Kette:

$$Ag \mid AgBO_2,\ 0{\cdot}1\text{-n. } {}^1\!/_2\, Na_2B_4O_7 \mid \text{N. E.} = +\ 0{\cdot}343 \text{ Volt}$$

---

[1]) Siehe Luther, Diese Zeitschr. **30**, 652 (1899); auch Abegg, Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 569 (1903).

Zufügung von Ag_2O zu derselben Boratlösung ergab + 0·341, also keine wesentliche Änderung. Auch in dieser Potentialdifferenz steckt eine Diffusionskette, 0·1-n. $^1/_2 Na_2B_4O_7$ | 1-n. KCl, deren kationischer und anionischer Anteil entgegengesetzt gerichtet sind; denn nach Messungen von Shelton[1]) ergibt sich die Beweglichkeit des Borations in $^1/_{20}$-n. Lösung etwa gleich der des Acetations[2]). Wir wollen diese Potentialmessung erst weiter unten benutzen, da wir auf einem andern Wege zu einer sicherern Bestimmung der $Ag^{\cdot}$-Konzentration gelangen können. $AgBO_2$ erleidet nämlich in Wasser eine Hydrolyse, und dieser Fall von Hydrolyse ist deshalb interessant, weil nicht nur der hydrolysierte Stoff, sondern auch das eine der Hydrolysenprodukte, das $AgOH$, infolge der Abscheidung von Ag_2O auf konstanter Konzentration erhalten wird.

Es gelten nämlich folgende Beziehungen:

1. $(H^{\cdot})\cdot(BO_2') = k_b(HBO_2)$ $\quad k_b$[3]) $= 1{\cdot}7.10^{-9}$
2. $(Ag^{\cdot})\cdot(OH') = L_o$ $\quad L_o = 3{\cdot}2.10^{-8}$
3. $(Ag^{\cdot})\cdot(BO_2') = L_b$
4. $(H^{\cdot})\cdot(OH') = k_w$ $\quad k_w = 1{\cdot}2.10^{-14}$

Aus dem Produkt von 1. und 2. folgt:

$$(Ag^{\cdot})\cdot(BO_2')\cdot(H^{\cdot})\cdot(OH') = L_o\cdot k_b\cdot(HBO_2)$$

und mit Berücksichtigung dessen, dass das Produkt von 3. und 4. gleich der linke Seite $= L_b\cdot k_w$, wird schliesslich:

$$(HBO_2) = \frac{L_b\cdot k_w}{L_o\cdot k_b}, \tag{4}$$

d. h. die Konzentration der hydrolytisch abgespaltenen HBO_2 muss konstant sein, wenn Ag_2O und $AgBO_2$ gemeinsam als Bodenkörper vorhanden sind[4]).

Die Phasenregel lässt dies auch voraussehen, da dieses System aus

---

[1]) Diese Zeitschr. **43**, 495 (1903).

[2]) Berechnet mittels der Daten in Kohlrausch-Holborn, Tabelle 8a, S. 200. Leipzig 1898.

[3]) Walker, Journ. Chem. Soc. **77**, 5. — Diese Zeitschr. **32**, 137 (1900).

[4]) Einen etwas andern Fall eines heterogenen hydrolytischen Gleichgewichts hat vor längerer Zeit im hiesigen Institut A. Jäger (Zeitschr. f. anorg. Chemie **27**, 26, 1901) im Quecksilberfluorid behandelt, dessen theoretische Diskussion dort nicht ausführlich gegeben ist und hier wohl am Platze erscheint. Hier bildet nur das hydrolytisch abgespaltene Oxyd, nicht aber das Salz selbst, Bodenkörper, so dass hier der Freiheitsgrad um eins grösser als beim $AgBO_2$, um eins geringer als bei homogener Hydrolyse ist. Für diesen Fall gelten die Gleichungen:

3 Stoffen (Ag_2O, HBO_2, H_2O) bei Verfügung über die Temperatur keine Freiheit besitzt, wenn 4 Phasen (Dampf, Lösung, Ag_2O, $AgBO_2$) vorhanden sind. Die obige molekulartheoretische Betrachtung lehrt darüber hinaus aber noch, wie gross dieser nach der Phasenlehre lediglich als konstant gekennzeichnete „hydrolytische Dissociationsdruck" der HBO_2 aus $AgBO_2$ sein muss. (Ein Quintupelpunkt mit der weitern festen Phase H_3BO_3 wird schwerlich realisierbar sein, da zwar die Hydrolyse des $AgBO_2$, aber auch die Löslichkeit von H_3BO_3 stark mit der Temperatur zunimmt.)

Da in der Gleichung (4) alle Konstanten ausser dem Löslichkeitsprodukt L_b des Silberborats bekannt sind, so genügt offenbar die Bestimmung der von $AgBO_2$ an Wasser abgegebenen HBO_2, um L_b zu finden.

Die Messungen der $AgBO_2$-Hydrolyse wurden auf zwei Wegen gemacht, 1. durch Schütteln von $AgBO_2$ mit Wasser, 2. durch Schütteln von AgO_2 mit HBO_2. Die beiden Reihen ergaben bei Titration (nach Mannitzusatz) der in Lösung vorhandenen HBO_2, dass sich in der Tat ein von beiden Seiten erreichbares[1]) Gleichgewicht herstellt, das durch die Konzentration (25°):

$$(HBO_2) = 0{\cdot}063 \text{ Mol/Liter}$$

charakterisiert ist. Mit diesem Wert können wir nun in Gleichung (4) eingehen und aus der Gleichheit von:

$$1.\quad (H^{\cdot})^2 . (F_2'') = k_1 . (H_2F_2),$$
$$2.\quad (Hg^{\cdot\cdot}) . (OH')^2 = L_Q,$$
$$3.\quad (Hg^{\cdot\cdot}) . (F_2'') = k_2 . (HgF_2),$$
$$4.\quad (H^{\cdot}) . (OH') = k_w,$$

aus denen folgt:

$$(HgF_2) = \frac{L_Q . k_1}{k_w^2 . h_2} \cdot (H_2F_2),$$

also Proportionalität von Salz und freier Säure bei Vorhandensein von Oxyd als Bodenkörper; dem entsprechend ergaben die Jägerschen Versuche die Formel:

$$(H_2F_2) = 3{\cdot}6 . (HgF_2).$$

Die Unkenntnis der Konstanten k_1 und k_2 verbietet bis auf weiteres eine Kontrolle des Zahlenwertes 3·6. L_Q lässt sich aus Messungen von Herrn Fulda im hiesigen Institut zu $1{\cdot}5 . 10^{-26}$ (von Behrend, Diese Zeitschr. **11**, 466 [1893] und **15**, 498 [1894] zu ungefähr 10^{-24}) berechnen, $k_w^2 = 1{\cdot}4 . 10^{-28}$, danach sollte dann (mittels der Werte $\frac{1}{3{\cdot}6} = \frac{L_Q}{k_w^2} \cdot \frac{k_1}{k_2}$) die Dissociationskonstante k_2 von Quecksilberfluorid ca. 260 mal so gross als die k_1 von H_2F_2 sein.

[1]) Die Einstellung erfolgt nur ausserordentlich langsam, im Verlauf von Wochen, trotzdem dauernd unter Zusatz von Granaten (zur Erzeugung frischer, durch die Reaktion noch unveränderter Oberflächen) im Thermostaten rotiert wurde. Der Wert 0·063 ist der Mittelwert zweier noch nicht zum Endzustand gelangter Systeme einerseits von viel $AgBO_2$ mit H_2O, anderseits von viel Ag_2O mit HBO_2, deren Titer sich aufeinander zu bewegten.

$$0{\cdot}063 = \frac{L_b}{L_o} \cdot \frac{k_w}{k_b}$$

den Wert von L_b ermitteln, da k_w sehr sicher bekannt ist, k_b nach den direkten Leitfähigkeitsmessungen und aus hydrolytischen Gleichgewichten auch als ziemlich genau gelten darf, und L_o nach den obigen Messungen im Verein mit den Resultaten von Noyes und Kohr ebenfalls mindestens der Grössenordnung nach zutreffen wird.

Dann ergibt sich:

$$L_b = 2{\cdot}9.10^{-4}.$$

Die obige EMK charakterisiert nun eine $Ag^{\cdot}$-Konzentration, wie sie gleichzeitig von den beiden Bodenkörpern $AgBO_2$ und Ag_2O, wenn beide nebeneinander stabil wären, in der 0·1-äq.-norm. Boraxlösung hergestellt werden würde. Diese $Ag^{\cdot}$-Konzentration müsste dann den beiden Beziehungen genügen:

$$(Ag^{\cdot}) = \frac{L_o}{(OH')} = \frac{L_b}{(BO_2')}. \qquad (5)$$

Die durch die bekannte Hydrolyse des Borax herrschende OH'-Konzentration beträgt in dieser Lösung nach Walker[1]):

$$(OH') = 0{\cdot}4.10^{-3}.$$

Die BO_2'-Konzentration ist, wie aus Versuchen in unserm Institut hervorgeht, wegen erheblicher Bildung von komplexen Polyborationen nicht ohne weiteres bekannt, lässt sich jedoch aus (5) berechnen zu:

$$(BO_2') = (OH')\frac{L_b}{L_o} = 0{\cdot}4.10^{-3}\frac{2{\cdot}9.10^{-4}}{3{\cdot}2.10^{-8}} = \text{ca. } 4.$$

Wie man sieht, ist dieser Wert in einer 0·1-norm. Boraxlösung, wo $(BO_2') < 0{\cdot}1$ sein muss, ausgeschlossen, also kann Ag_2O in dieser Lösung neben $AgBO_2$ nicht bestehen; der chemische Grund dafür ist, dass die freie HBO_2 in der 0·1-n. Boraxlösung grosser als der hydrolytische Dissociationsdruck (siehe oben) der HBO_2 aus $AgBO_2$, d. h. $> 0{\cdot}063$ ist, so dass Ag_2O durch die freie HBO_2 des Borax in $AgBO_2$ umgewandelt wird.

Die EMK der gemessenen Kette ist also lediglich durch das $Ag^{\cdot}$, BO_2'-Gleichgewicht bestimmt. Im Borax ist nun die BO_2'-Konzentration gleich der HBO_2-Konzentration und höchstens (nämlich bei fehlender Polyboratbildung) gleich der Na-Normalität, also:

$$0{\cdot}1 > (BO_2') > 0{\cdot}063.$$

Die erwähnten Versuche über die Polyboratbildung sind noch nicht weit genug fortgeschritten, um die BO_2'-Konzentration genau feststellen

[1]) Loc. cit. S. 140.

zu können, wir wollen daher das Mittel der beiden Grenzen:

$$(BO_2') = 0{\cdot}08$$

benutzen, welches mit dem Wert von L_b ergibt:

$$\frac{L_b}{(BO_2')} = (Ag^{\cdot}) = 3{\cdot}6.10^{-3}.$$

Diese $Ag^{\cdot}$-Konzentration würde einer Ag-Elektrode gegen N. E. das Potential:

$$\varepsilon_c = +\,0{\cdot}378 \text{ Volt}$$

geben, wenn keine Diffusionskette zwischen den Elektrolyten vorhanden wäre. Der gefundene Wert $+\,0{\cdot}343$, der überdies nicht sonderlich konstant war, weicht von dem berechneten ε_c nicht mehr ab, als dass man nicht in der Hauptsache die Diffusionskette:

$$0{\cdot}1\text{-n. } {}^1/_2 Na_2B_4O_7 \mid 1\text{-n. } KCl$$

und die Versuchsfehler (wegen der inkonstanten Einstellung) dafür verantwortlich machen dürfte.

Zum Schluss dieser Zeilen seien folgende Zusammenstellungen gegeben: erstens die von uns gefundenen Silberpotentiale gegen die N. E.; als Depolarisator war stets das betr. Silbersalz, als Elektrolyt eine Lösung benutzt, die $^1/_{10}$ des angegebenen Formelgewichts im Liter enthielt:

KBr	$-\,0{\cdot}133$	Volt
$KClNS$	$-\,0{\cdot}127$	„
KCl	$+\,0{\cdot}015$	„
$^1/_2\,Ba(OH)_2$	$+\,0{\cdot}111$	„
$^1/_2\,Na_2CO_3$	$+\,0{\cdot}226$	„
$^1/_1\,K_2CrO_4$	$+\,0{\cdot}227$	„
$^1/_2\,Na_2B_4O_7$	$+\,0{\cdot}343$	„

Diese Reihenfolge der Potentiale gibt die Reihenfolge der Löslichkeiten nur für Ag-Salze des gleichen Dissociationstypus wieder, während z. B. zwischen binären und ternären Salzen in rein wässriger Lösung, ohne Überschuss des Fällungsanions, die Reihenfolge sich umkehren kann, wie bei $AgOH$ und Ag_2CO_3, wo in reiner Lösung das Oxyd löslicher ist, sich daher mit CO_2 in Karbonat umwandelt, während bei Überschuss des Fällungsmittels CO_3'', resp. OH' die $Ag^{\cdot}$-Konzentration des Karbonats weniger zurückgedrängt wird, als die des Oxyds.

Endlich seien die aus unsern wie aus den besten Beobachtungen anderer Autoren entnommenen Löslichkeiten schwerlöslicher Silbersalze in reinem Wasser, geordnet nach fallender Löslichkeit, tabelliert:

Vergleicht man die hier gefundene Reihenfolge der Löslichkeiten nach den Anionen mit den in andern Salzreihen, z. B. von Cl. Immer-

Löslichkeiten schwerlöslicher Silbersalze.

Silbersalz	Temp.	Löslichkeit g-Atome *Ag*/Liter	Beobachter	Bemerkungen [1])
chloracetat	17°	6·4 . 10^{-2}	*Arrhenius* (1)	*t*
borat	25	ca. 6 „	*Abegg* u. *Cox*	*hy*
acetat	18·6	5·9 „	*Arrhenius* (1)	*t*
propionat	18	4·6 „	„	*t*
sulfat	„	2·33 „	*Whright* u. *Thompson* (2)	*t*
„	25	2·57 „	*Drucker* (3)	*t*
butyrat	18	2·23 „	*Arrhenius* (1)	*t*
valerat	„	9·5 . 10^{-3}	„	*t*
bromat	24·5	8·1 „	*Noyes* (4)	*t*
benzoat	14·5	7·7 „	*Holleman* (6)	*i* ϰ
salicylat	15	3·9 „	„	*i* ϰ
jodat	25	1·8 . 10^{-4}	*Noyes* u. *Kohr* (5)	*t*
chromat	18	1·7 „	*Kohlrausch* u. *Rose* (7)	*i* ϰ
„	25	ca. 1·2 „	*Abegg* u. *Cox*	*i EMK*
carbonat	„	ca. 1·2 „	„ „	*i EMK*
oxyd	„	1·8 „	„ „	*i* NH_3
„	„	1·5 „	*Noyes* u. *Kohr* (5)	*i*
„	„	2·16 „	„ „	*t*
„	„	ca. 7 „	*Abegg* u. *Cox*	*i EMK*
chlorid	13·8	0·97 . 10^{-5}	*Holleman* (6)	*i* ϰ
„	18	1·17 „	*Kohlrausch* u. *Rose* (7)	*i* ϰ
„	25	1·6 „	„ „	*i* ϰ
„	„	1·64 „	*Holleman* (6)	*i* ϰ
„	„	1·25 „	*Goodwin* (8)	*i EMK*
„	„	1·41 „	*Thiel* (9)	*i EMK*
rhodanid	„	1·08 . 10^{-6}	*Küster* u. *Thiel* (10)	*i EMK*
„	„	1·25 „	*Abegg* u. *Cox*	*i* NH_3
bromid	21·1	5·7 . 10^{-7}	*Kohlrausch* u *Dolezalek* (11)	*i* ϰ
„	25	7·1 „	„ „ umger. (12)	*i* ϰ
„	„	7·15 „	*Bodländer* u. *Fittig* (12)	*i* NH_3
„	„	6·6 „	*Goodwin* (8)	*i EMK*
„	„	8·1 „	*Thiel* (9)	*i EMK*
cyanid	17·5	3·17 „	*Morgan* (13)	*i EMK*
jodid	13	0·57 . 10^{-8}	*Danneel* (14)	*i*
„	21	1·1 „	„ umger. (11)	*i*
„	20·8	1·5 „	*Kohlrausch* u. *Dolezalek* (11)	*i* ϰ
„	25	1·05 „	*Thiel* (9)	*i EMK*
„	„	0·97 „	*Goodwin* (8)	*i EMK*
sulfid	ca. 18	ca. 4 . 10^{-11}	*Bernfeld* (15)	*i EMK*

[1]) *t* = Gesamtlöslichkeit; *i* = Ionenlöslichkeit; NH_3 = bestimmt aus der Löslichkeit in NH_3 (nach Bodländer und Fittig); *EMK* = aus Potentialmessung berechnet nach der Nernstschen Formel; ϰ = aus der Leitfähigkeit bestimmt; *hy* = aus der Hydrolysenkonstante.

Literatur zur Tabelle der Silbersalzlöslichkeiten: (1) Arrhenius, Diese Zeitschr. **11**, 396 (1893). — (2) Wright und Thompson, Phil. Mag. (5) **17**, 288; **19**, 1. — (3) Drucker, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **28**, 362 (1901). — (4) Noyes, Diese Zeitschr. **6**, 246 (1890). — (5) Noyes und Kohr, Diese Zeitschr. **42**, 341 (1903). — (6) Holleman, Diese Zeitschr. **12**, 125 (1893). — (7) Kohlrausch und Rose, Diese Zeitschr. **12**, 241 (1893). — (8) Goodwin, Diese Zeitschr. **13**, 645 (1894). — (9) Thiel, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **24**, 57 (1900). — (10) Küster

wahr[1]) konstatierten, so zeigt sich ebenfalls die allgemein bekannte annähernde Übereinstimmung; nur fällt zunächst auf, dass das Oxyd, resp. Hydroxyd hier eine höhere Stelle als in andern Reihen einnimmt, auch würde wohl die Stelle des Borats gemäss seiner Schwäche a priori tiefer erwartet werden können. Bemerkenswert erscheint schliesslich, dass die Anionen der Fettsäurereihe relativ leicht lösliche Salze liefern, was in gewissem Widerspruch zu der geringen Dissociation der freien Säuren steht; jedoch sind auch von andern Metallen diese Salze meist gut löslich, und dies im Verein mit dem Mangel an Komplexbildungsfähigkeit spricht dafür[2]), dass die Elektroaffinität dieser Anionen in der Tat beträchtlich ist, und die Dissociation ihrer Säuren aus andern Gründen (wie bei *Cl*, *Br*, *J*) keinen direkten Massstab dafür bildet.

---

und Thiel, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **33**, 139 (1903). — (11) Kohlrausch und Dolezalek, Berliner Akad. Ber. **1901**, 101. — (12) Bodländer und Fittig, Diese Zeitschr. **39**, 605 (1902). — (13) Morgan, Diese Zeitschr. **17**, 533 (1895). — (14) Danneel, Diese Zeitschr. **33**, 415 (1900). — (15) Bernfeld (siehe besondere Bedingungen), Diese Zeitschr. **25**, 72 (1898).

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 482 (1901).

[2]) Siehe Abegg und Bodländer, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **20**, 453 (1899).

Breslau, Ende Juli 1903.
Physik.-chem. Abteilung des Chem. Universitäts-Laboratoriums.

Influence de la décharge électrique par les pointes, sur la combinaison et la décomposition des gaz.

Par

Alexandre de Hemptinne.

(Avec une figure dans le texte.)

Suivant E. Warburg[1]) si l'on soumet de l'oxygène à la pression atmosphérique à la décharge électrique, entre une pointe et une surface plus grande, la formation de l'ozone est environ trois fois plus considérable lorsque l'électricité négative se décharge par la pointe.

J'ai montré[2]) d'autre part que, si l'on opère à une pression suffisamment faible, on peut faire jaillir des étincelles électriques au sein de mélanges gazeux tels que l'hydrogène et l'oxygène, l'oxyde de carbone et l'oxygène, sans que ces mélanges fassent explosion; la combinaison des gaz se fait d'une manière continuée plus ou moins rapide suivant les conditions où l'on opère.

Je me suis demandé ce qui se produirait si au lieu de faire jaillir les étincelles entre deux pointes, on les faisait jaillir entre une pointe et une surface plane: l'électricité négative se déchargeant tantôt par la pointe; tantôt par la plaque?

Les expériences de Warburg qui, il est vrai, ont été faites dans d'autres conditions, puisqu'il opérait à la pression atmosphérique, me faisaient prévoir une différence de vitesse pour le phénomène de combinaison de l'oxygène avec d'autres gaz, suivant la nature de l'électricité, se déchargeant par la pointe ou par la plaque; j'ai également cru intéressant de rechercher l'influence de la nature de la décharge, sur la combinaison et la décomposition d'autres gaz ou mélanges gazeux exempts d'oxygène.

Appareils et Méthode.

Les appareils se composent de deux tubes en verre T et T', d'un diamètre de trois centimètres et long d'environ quinze centimètres; en

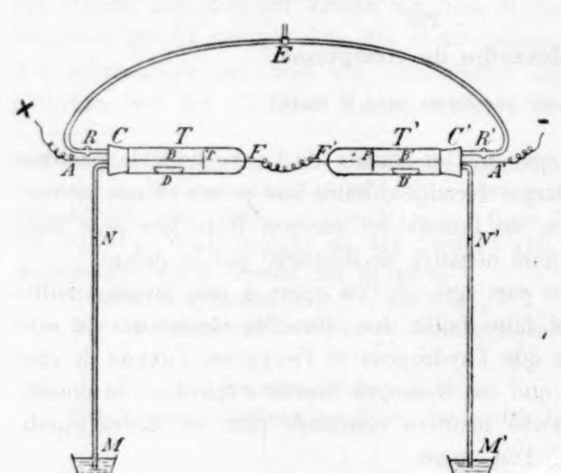
---

[1]) Ann. Phys. 9, 790.

[2]) Bull. Acad. Roy. de Belgique 1902.

F et F' sont soudés des fils de platine d'un millim. de diamètre, ces fils pénètrent dans les tubes T et T' d'une longueur de quatre centimètres environ.

Les tubes T et T' sont fermés par des bouchons en caoutchouc, C et C', au travers desquels passent les tiges AB et $A'B'$ portant les plateaux en platine P et P'. Ces plateaux ont un diamètre de 18 millimètres, leur centre est placé en face des pointes des fils F et F' et a une distance de 25 millim. environ.



Par les robinets R et R' on peut faire le vide dans les appareils et y introduire les mélanges gazeux, à la pression que l'on veut; en observant au cathétomètre la hauteur des niveaux du mercure on peut se rendre compte de la variation des volumes gazeux.

En D et D' se trouvent de petites nacelles en porcelaine contenant une substance capable d'absorber le gaz formé par l'action de la décharge. Les fils F et F' sont reliés par un fil metallique; les tiges AB, $A'B'$ sont reliées aux pôles d'une machine statique de Wimshurst ou aux pôles d'une bobine de Ruhmkorff. Dans le circuit se trouve intercalé un tube soupape destiné à obtenir un courant dirigé toujours dans le même sens.

Hydrogène et Oxygène.

J'ai préparé ce mélange par l'électrolyse de l'eau acidulée.

Après avoir fait le vide dans les tubes T et T' j'ai introduit le gaz dans ceux-ci et fermé les robinets R et R'.

La hauteur des niveaux N et N' mesurée au cathetomètre indiquait dans les deux tubes la même pression de 20 millim. environ.

Dans les petites nacelles B et B' j'avais placé un peu d'acide sulfurique concentré destiné à absorber la vapeur d'eau formée.

Le fil A a été relié au pôle positif d'une machine de Wimshurst, le fil A' au pôle négatif. Dans ces conditions la décharge négative

s'effectue par la pointe dans le tube T' et par une surface plane dans le tube T; l'aspect des lueurs dans les deux tubes est très-différent: la pointe négative est partiellement recouverte d'une lueur violette, et de l'extrémité de cette pointe, vers la surface plane, on observe un cône lumineux. Du côté de la pointe positive, il n'y a pas de lueurs sur le fil de platine, on n'observe dans les gaz qu'un espace lumineux de forme légèrement conique, s'étendant depuis la pointe jusqu'au plateau et formant pour ainsi dire un trait.

J'ai soumis le mélange gazeux aux effluves pendant dix heures environ, et mesuré ensuite les niveaux au cathétomètre; j'ai prolongé encore l'action des effluves pendant environ une heure et obtenu ainsi pour les variations du niveau du mercure, mesurées en millimètres:

Du côté de la pointe positive	Du côté de la pointe négative
5·1	6·6
2·8	5·5
total 7·9	total 12·1

Il est à remarquer que dans ces expériences comme dans les suivantes l'action n'est pas proportionelle au temps parce que le débit des appareils employés comme source d'électricité n'est pas constant.

Pour éliminer toute erreur pouvant provenir d'une différence entre les tubes T et T' j'ai relié le fil A au pôle négatif et le fil A' au pôle positif de la machine, et obtenu ainsi au bout de deux heures (après avoir de nouveau rempli let appareils d'un mélange gazeux frais à la pression de 20 millim.):

Du côté de la pointe positive	Du côté de la pointe négative
2·2	5·5
2	3
total 4·2	total 8·5

Pour une troisième expérience en changeant de nouveau les fils de place j'ai encore obtenu:

Du côté de la pointe positive	Du côté de la pointe négative
8·6	11·2
3·6	6·4
total 12·2	total 17·6

Ainsi la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène s'effectue beaucoup plus rapidement dans le tube où l'électricité négative s'écoule par la pointe.

En prenant une bobine de **Ruhmkorff** au lieu de la machine statique, et en ayant soin d'introduire dans le circuit un tube soupape de manière à avoir un courant de sens bien déterminé, j'ai obtenu,

lorsque la pression initiale était de 25 mm et la durée de l'action de l'effluve de trente minutes environ:

du côté de la pointe positive une ascension de 8·2 mm
„ „ „ „ „ négative „ „ „ 7·5 „

une autre expérience après avoir changé les fils de place m'a donné.

du côté de la pointe positive une ascension de 6 mm
„ „ „ „ „ négative „ „ „ 6 „

Ainsi dans le cas actuel on peut dire que l'action est la même des deux côtés, il faut dire aussi que l'aspect des lueurs dans les deux tubes était presque le même.

J'ai supposé que la différence des effets, obtenus avec la bobine et avec la machine statique, pouvait provenir de la densité du courant électrique; pour vérifier cette hypothèse j'ai de nouveau employé la bobine mais avec un courant plus faible et obtenu dans ces conditions:

du côté de la pointe positive une ascension de 14 mm
„ „ „ „ „ négative „ „ „ 16 „

Après avoir changé les fils de place:

du côté de la pointe positive une ascension de 14 mm
„ „ „ „ „ négative „ „ „ 15 „

Ajoutons que dans ces expériences l'aspect des lueurs était un peu différent dans les deux tubes.

Comme on le voit il y a une différence d'action suivant que la décharge positive ou négative s'effectue par la pointe ou par la plaque; cette différence très-sensible lorsqu'on emploie la machine statique, est nulle ou peu accentuée pour la décharge de la bobine: ces effets variés sont peut-être en relation avec la densité du courant.

Décomposition de l'Ammoniaque.

L'ammoniaque a été préparée par l'action du sulfate d'ammoniaque sur la potasse caustique; le gaz sec a été introduit dans les tubes. La pression à laquelle j'ai opéré était de 40 mm environ.

Le courant de la machine statique ne décomposait l'ammoniaque qu'avec une extrême lenteur; après avoir fait passer l'effluve pendant cinq heures le niveau du mercure est descendu d'une quantité à peu près égale dans les deux tubes, trois à quatre millim. environ: l'action est donc très-lente et pour ainsi dire égale des deux côtés.

En employant la bobine j'ai obtenu en 27 minutes:

du côté de la pointe positive 16·5 mm
„ „ „ „ „ négative 18 „

Après avoir changé les fils de place:

du côté de la pointe positive 18 mm
" " " " " négative 15·7 "

En additionnant on obtient du côté positif 34·5
" " " " " " negatif 33·7.

Différence presque inapréciable.

Dans ces expériences l'aspect des lueurs était légèrement différent des deux côtés, pourtant, de l'extrémité de chaque pointe jusqu'à la plaque se formait un long trait d'un jaune plus ou moins éclatant; ce trait lumineux plus ou moins mobile, et présentant certaines parties courbes, semble être la portion du gaz où la décomposition de l'ammoniaque s'effectue de la façon la plus intense. A mesure que la décomposition augmente et que l'ammoniaque est remplacée par un mélange d'hydrogène et d'azote, l'aspect de la décharge dans les deux tubes se différentie de plus en plus.

Une autre expérience faite à la pression de 28 mm environ m'a donné les résultats suivants:

du côté de la pointe positive 14 mm
" " " " " négative 12·7 "

A la pression de 10 mm j'ai obtenu:

du côté de la pointe positive 5·5 mm
" " " " " négative 6 "

Une autre expérience à la pression de 8 mm m'a donné:

du côté de la pointe positive 3·1 mm
" " " " " négative 3·4 "

A mesure que l'on opère à une pression plus basse, l'aspect des lueurs devient plus différent des deux côtés, mais il y a pourtant toujours dans chaque tube un ou plusieurs traits jaunes, allant de la pointe à la plaque. Comme les chiffres précédents le démontrent, les différences ne dépassent pas l'ordre de grandeur des erreurs d'éxpériences.

J'ai encore opéré à une pression de 180 mm; dans ce cas l'aspect de l'effluve est pour ainsi dire le même des deux côtés; j'ai obtenu:

du côté de la pointe positive 24 mm
" " " " " négative 23 "

Ainsi entre des pressions variant de 8 á 180 mm la décomposition de l'ammoniaque semble ne pas être influencée par la nature de l'électricité qui s'écoule par la pointe.

Synthèse de l'Ammoniaque.

Le mélange $N_2 + 3H_2$ a été préparé par la décomposition de l'ammoniaque, et, ensuite introduit dans les tubes T et T'; dans les nacelles

j'ai mis un peu d'acide sulfurique concentrée pour absorber l'ammoniaque formé.

En faisant passer les effluves de la bobine pendant un temps plus ou moins long, dans un mélange gazeux à la pression de 39 mm environ j'ai obtenu:

du côté de la pointe positive une ascension de 4·1 mm
" " " " " négative " " " 5·5 "

L'aspect de l'effluve était sensiblement différent dans chaque tube: le fil négatif était recouvert d'une lueur plus ou moins étendue. En remplissant les tubes à nouveau, et en changeant les fils de place j'ai obtenu:

du côté positif	temps compté en minutes	du côté négatif
4·3 mm	20	5·6
3·2	20	3·4
2·9	20	3·3
4·9	20	5·9
15·3		18·2

La synthèse de l'ammoniaque semble donc se faire mieux lorsque l'électricité négative se décharge par la pointe, pourtant cet effet est faible.

J'ai encore essayé en employant la machine statique; mais contrairement à ce que j'avais observé dans le cas du mélange tonnant, l'aspect des lueurs diffère peu dans les deux tubes. Je n'ai pas non plus constaté de différence appréciable entre l'action des électricités de signe contraire.

Oxyde de Carbone et Oxygène.

Le mélange en proportions convenables $2\,CO + O_2$ a'été préparé dans un réservoir et ensuite introduit dans les tubes.

Les nacelles contenaient des morceaux de potasse caustique pour absorber l'anhydride carbonique formé.

L'aspect de la décharge dans les tubes était assez différent. A mesure que la pression diminuait par suite de la combinaison des gaz, la différence d'aspect des lueurs allait en s'accentuant.

En opérant à une pression de 27 mm et en employant la bobine j'ai obtenu les ascensions suivantes:

du côté positif	du côté négatif	
13 mm	12·8	en 3 minutes
3·7	6	en 1 minute

En remplissant les tubes à nouveau et en changeant les fils de place:

du côté positif	du côté négatif	
11·4	10·5	en 3 minutes
2·8	6·8	en 1 minute

En employant la machine statique j'ai obtenu en partant d'une pression initiale de 28 mm:

du côté positif	du côté négatif	temps compté en minutes
7·8	10·6	25
4·4	7·2	35

En général dans toutes ces expériences la combinaison s'effectue mieux lorsque l'électricité négative se décharge par la pointe; cet effet presque nul lorsqu'on emploie la décharge de la bobine et que la pression des gaz est de 28 mm environ devient très-accentué lorsque la pression n'est plus que de 15 mm; de même lorsqu'on emploie l'électricité statique l'effet s'accentue à mesure que la pression des gaz diminue.

Sulfure de Carbone.

La décharge électrique se fait assez difficilement à travers des vapeurs de sulfure de carbone: la décharge tend à s'effectuer entre la pointe de platine et les bords du plateau; pour éviter cet inconvénient j'ai été obligé de diminuer la distance entre la pointe et le plateau, et de la reduire à 10 mm environ.

J'ai employé pour ces expériences la décharge de la bobine de Ruhmkorff et une pression initiale de 23 mm environ.

Sous l'influence de la décharge le sulfure de carbone se décompose rapidement en soufre et en carbone; l'aspect des lueurs dans les deux tubes est à peu près le même au début. Comme dans le cas de l'ammoniaque il y a dans chaque tube un trait lumineux plus ou moins courbé et mobile, qui part de la pointe des fils de platine pour aboutir à la surface des plateaux. Ce trait qui était jaune lorsqu'on opérait sur l'ammoniaque, est bleuâtre dans le cas actuel. A mesure que la pression diminue l'aspect de la décharge dans les deux tubes se différentie de plus en plus: la pointe négative se recouvre de lueurs, et du côté de la pointe positive le gros trait se subdivise en traits plus fins.

Les résultats obtenus en employant la bobine sont les suivants:

du côté positif	du côté negatif	temps compté en minutes
9·6	9·8	10
7·3	7·3	10
4	4·8	7

Au début la décomposition s'effectue également vite des deux côtés, ce n'est qu'à partir du moment ou la pression par suite de la décomposition des vapeurs est reduite à 5 mm environ que la décomposition s'effectue plus rapidement du côté de la pointe négative.

Résumé et Conclusions.

1. Pour les mélanges gazeux dans la composition desquels entrent de l'oxygène, la combinaison s'effectue beaucoup plus rapidement dans le tube où l'électricé négative se décharge par la pointe: cet effet s'accentue à mesure que la pression diminue.

2. La synthèse de l'ammoniaque semble également se faire mieux sous l'influence de la décharge d'une pointe négative: cet effet est pourtant faible.

3. La décomposition de l'ammoniaque et du sulfure de carbone n'est pas influencée par la nature de l'électricité, lorsqu'on opère à une pression supérieure à 5 mm.

4. Dans toutes ces expériences, soit que l'on emploie la machine statique, soit que l'on emploie la bobine de Ruhmkorff, il y a un rapport intime entre l'aspect des lueurs dans les tubes et les effets observés: les vitesses de combinaison des gaz diffèrent de plus en plus l'une de l'autre à mesure que l'aspect des lueurs se différentie d'une façon plus prononcée.

Si la combinaison s'effectue parfois plus rapidement dans les tubes contenant le fil négatif c'est peut-être parce que le volume gazeux rendu luminescent est plus grand dans ce tube que dans l'autre.

La combinaison ou la décomposition des gaz a surtout lieu dans les parties lumineuses: C'est probablement pour ce motif que l'ammoniaque et le sulfure de carbone se décomposent également vite dans les deux tubes sous l'influence des deux électricités; si toutefois on n'opère pas à une pression trop faible. En effet, dans les cas précédents l'aspect des lueurs diffère peu dans les deux tubes, elles sont surtout caractérisées par un trait brillant, allant de la pointe à la plaque; c'est comme si dans les gaz qui se décomposent facilement, la décharge au lieu de se disperser dans la masse gazeuse, suivait pour ainsi dire un chemin linéaire.

Tous ces aspects différents de la décharge sont certainement en relation avec la production des électrons nécessaires au transport des charges électriques, et ces électrons eux jouent sans doute un rôle considérable dans les combinaisons et les décompositions chimiques.

Gand le 1 Juin 1903.

Über das „Regnaultsche Gesetz“ von Duhem.

Von

Jan v. Zawidzki.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

Bekanntlich hatten Gibbs[1]) und Konowalow[2]) zuerst nachgewiesen, dass die Mannigfaltigkeit der Gestalten der Dampfdruckkurven binärer homogener Flüssigkeitsgemische sehr beschränkt ist. Stellt man nämlich die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Zusammensetzung der flüssigen und gasförmigen Phase graphisch dar, so lassen sich alle bekannten Kombinationen dieser beiden Kurven auf die typischen Fälle I, II und III (Fig. 1) zurückführen.

Diesen drei typischen Kombinationen hatte Bakhuis Roozeboom[3]) noch eine vierte (IV, Fig. 1) hinzugefügt für den Fall von Gemischen solcher Stoffe, die, wie optische Antipoden, vom Standpunkte der Thermodynamik als identisch zu betrachten sind.

Eigentlich bleibt es noch unentschieden, ob die genannten vier Typen tatsächlich alle denkbaren Gestalten der Dampfdruckkurven vollständig erschöpfen[4]), aber es liegt nicht in meiner Absicht, diese Frage hier zu erörtern. Vorläufig will ich mich darauf beschränken, die Existenzberechtigung eines fünften Typus (V, Fig. 1) zu diskutieren, welcher aus Duhems thermodynamischen Betrachtungen zu folgern wäre.

Ausgehend von einer Beobachtung Regnaults[5]), dass der Drei-

---

[1]) Thermodynamische Studien. Leipzig 1892. Seite 117.

[2]) Wied. Ann. **14**, 48 (1881). — Journ. d. russ. physik.-chem. Ges **16**, 11 (1884).

[3]) Diese Zeitschr. **30**, 394 (1899).

[4]) Vergl. hierzu: W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie (2. Aufl.) **3**, 619. — W. Nernst, Theoretische Chemie (2. Aufl.) 1895, Seite 111. — van der Waals, Diese Zeitschr. **5**, 148 (1890). — Kohnstam, Diese Zeitschr. **36**, 41 (1901). — Duhem, Diese Zeitschr. **36**, 605 (1901). — Caubet, Diese Zeitschr. **40**, 334 (1902).

[5]) Mémoires de l'Academie des Sciences **26**, 724 (1862).

phasendruck[1]) des Systems Äther—Wasser bei verschiedenen Temperaturen gleich demjenigen des reinen Äthers bleibt, entwickelte nämlich Duhem[2]) mit Hilfe des thermodynamischen Potentials eine Reihe von Sätzen, benannt „Das Regnaultsche Gesetz", welche folgendes aussagen: Ist der Dreiphasendruck eines binären Flüssigkeitsgemisches gleich demjenigen des flüchtigern reinen Bestandteils, so ist dies der Fall auch für den Zweiphasendruck jener Gemische, in welchen der flüchtigere Bestandteil überwiegt. Die Zusammensetzung des Dampfes im Gebiete der Zweiphasensysteme, in welchen der flüchtigere Bestandteil überwiegt, muss identisch mit derjenigen der flüssigen Phase sein und im Dreiphasensysteme mit derjenigen der letzten homogenen flüssigen Phase.

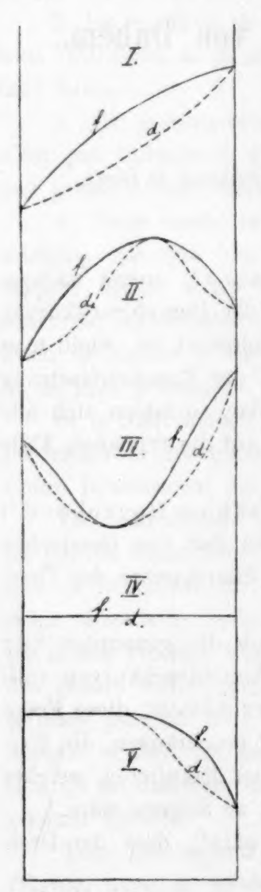


Fig. 1.

Nun hatte aber vor kurzem Konowalow[3]) gezeigt, dass die Gestalt der Dampfdruckkurven binärer heterogener Gemische auch beim Überschreiten ihrer kritischen Mischungstemperatur erhalten bleibt. Dieses vorausgesetzt, muss man die Gültigkeit des „Regnaultschen Gesetzes" auch auf homogene Gemische ausdehnen, was seinerseits zur Annahme der oben erwähnten fünften Kombination der Dampfdruckkurven führt.

Die Zulässigkeit einer solchen Kombination muss aber auf Grund jener Betrachtungen, die Bakhuis Roozeboom zur Aufstellung des vierten Typus (IV) geführt hatten, in Abrede gestellt werden.

Um eine Entscheidung in dieser Streitfrage zu treffen, schien es mir angemessen, das Tatsachenmaterial, welches Duhem zur Aufstellung des „Regnaultschen Gesetzes" geführt hatte, einer abermaligen experimentellen Prüfung zu unterziehen.

Wie bereits erwähnt wurde, ist Duhem von einer Beobachtung

[1]) Hinsichtlich dieser Bezeichnung vergl. Kuenen, Robson, Diese Zeitschr. **28**, 352 (1899).

[2]) In „Dissolutions et Mélanges." Lille 1894. III, 92—100; später in „Traité élémentaire de Mécanique Chimique" **4**, 204—211 (Paris 1899).

[3]) Wied. Ann. (4) **10**, 360 (1903).

Regnaults ausgegangen, hatte sich aber mit derselben nicht begnügt. Auf seine Veranlassung bestimmte Marchis[1]) die Siedepunkte verschiedener Äther—Wassergemische und fand, dass tatsächlich der Siedepunkt des reinen Äthers durch kleine Zusätze von Wasser nicht beeinflusst wäre. Dementgegen hatten Linebarger[2]) und Beckmann[3]) nachgewiesen, dass der Siedepunkt des Äthers durch steigende Zusätze von Wasser bis um 0·327° erniedrigt wird. In seiner „Mécanique Chimique“[4]) bezweifelte aber Duhem die Zuverlässigkeit dieser letzten Messungen und liess sein „Regnaultsches Gesetz“ aufrecht erhalten.

Nun zeigten später Kuenen und Robson[5]), dass der Dreiphasendruck des Systems Äther—Wasser in sehr weitem Temperaturintervall stets grösser von demjenigen des reinen Äthers wäre, und aus ihren Dampfdruckmessungen berechneten sie die maximale Siedepunktserniedrigung des Äthers zu 0·36°.

Da nun Duhem den Siedepunktsmessungen von Marchis ein besonders grosses Gewicht beizumessen glaubt, so hatte ich dieselben wiederholt. Zwei Reihen unabhängiger Siedepunktsbestimmungen, ausgeführt in einem Beckmannschen Apparat neuerer Konstruktion[6]) ergaben identische Resultate.

Tabelle 1.

g Äther	g Wasser	% Wasser	t	Δ
13·60	0	0	1·956	—
13·54	0·063	0·46	1·734	0·222
13·48	0·132	0·98	1·628	0·328
13·42	0·244	(1·82)	1·603	0·353
13·36	0·397	(2·97)	1·600	0·358

Tabelle 2.

g Äther	g Wasser	% Wasser	t	Δ
15·02	0	0	2·027	—
14·94	0·038	0·26	1·879	0·148
14·88	0·095	0·64	1·753	0·274
14·82	0·193	1·30	1·685	0·342
14·75	0·290	1·97	1·670	0·357
14·69	0·369	2·51	1·667	0·360
14·64	0·592	4·04	1·667	0·360

[1]) Compt. rend. **116**, 388 (1893).

[2]) Chem. News **70**, 52 (1894); vergl. dazu Konowalow, Wied. Ann. **14**, 223 (1881). — Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. **16**, 11 (1884).

[3]) Bei Nernst, Diese Zeitschr. **8**, 134 (1891).

[4]) loc. cit. **4**, 207.

[5]) Diese Zeitschr. **28**, 352 (1899).

[6]) Siehe Beckmann, Diese Zeitschr. **40**, 131 (1902).

Wie aus den mitgeteilten Zahlenreihen und der graphischen Darstellung (Fig. 2) zu entnehmen ist, stimmt die maximale Siedepunktserniedrigung vollständig mit derjenigen überein, die Kuenen und Robson aus ihren Dampfmessungen berechnet hatten. Somit unterliegt es keinem Zweifel, dass in dem System Äther-Wasser der Dreiphasendruck ebenso wie der Zweiphasendruck im allgemeinen verschieden von dem Dampfdruck des reinen Äthers sind.

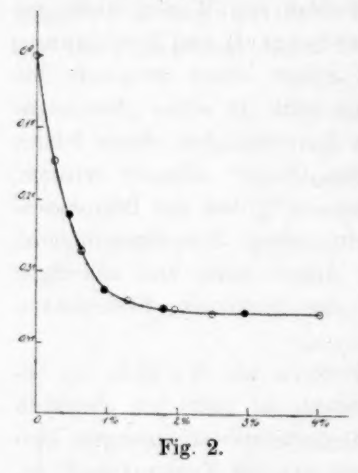


Fig. 2.

Weiterhin hatten Kuenen und Robson in der bereits erwähnten Arbeit gezeigt, dass in dem Dreiphasensystem Äther-Wasser die Gasphase mit einer der flüssigen Phasen, nämlich der ätherischen, einen kritischen Punkt aufweist, also dementsprechend eine Zusammensetzung haben muss, welche zwischen diejenigen der beiden koexistenten flüssigen Phasen fällt. Somit kann auch dem Dampfe der an Äther reichern Zweiphasensysteme schwerlich dieselbe Zusammensetzung mit der korrespondierenden flüssigen Phase zukommen. Aller Wahrscheinlichkeit nach bietet also das System Äther—Wasser dieselben Verhältnisse dar, wie sie Schreinemakers[1]) für die Gemische von Anilin mit Wasser gefunden hatte.

Ich versuchte zwar, die Zusammensetzung der Gasphase homogener Äther—Wassergemische direkt zu bestimmen, leider ist mir dies, wegen der experimentellen Schwierigkeiten, in zufriedenstellender Weise nicht gelungen.

Duhem führt noch ein zweites Beispiel an, das sein Regnaultsches Gesetz illustrieren soll. Es ist dies eine ältere Beobachtung von Pierre et Puchot[2]), nach welcher der Siedepunkt des Wassers durch Zusätze von Amylvalerat nicht geändert wird. Auch diese Angabe konnte exakt nicht geprüft werden infolge der ausserordentlich geringen Löslichkeit des Amylvalerats in Wasser. Nun suchte ich nach einem experimentell bequemer zu handhabenden Flüssigkeitspaare und fand ein solches in den Gemischen von Propylalkohol mit Amyljodid, deren Siedepunkte von Clifford Holley[3]) bestimmt waren. Dieser Forscher

[1]) Diese Zeitschr. **35,** 461 (1900).

[2]) Ann. Chim. Phys. (4) **26,** 145 (1872).

[3]) Journ. of the Amer. Chem. Soc. **24,** 448 (1902).

sollte nämlich gefunden haben, dass der Siedepunkt des reinen Propylalkohols durch ziemlich grosse Zusätze (bis 30 Gewichtsproz.) von Amyljodid praktisch nicht beeinflusst wird.

Um zu sehen, inwiefern diese Angabe richtig wäre, und ob dabei auch die Zusammensetzung des Dampfes identisch mit derjenigen der flüssigen Phase bliebe, hatte ich mit diesem Flüssigkeitspaar eine Reihe isothermer Destillationen bei vier verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Versuche wurden nach einer von mir ausgearbeiteten Methode ausgeführt, die ich bereits früher beschrieben hatte[1]).

Der benutzte Propylalkohol stammte von C. A. F. Kahlbaum; er wurde mehrmals mit einem Hempelschen Dephlegmator fraktioniert und die innerhalb 0·3° übergehende Hauptfraktion zu den Versuchen verwandt. Amyljodid wurde nach dem Verfahren von Grimm[2]) aus käuflichem Amylalkohol bereitet. Die innerhalb eines Grades übergehende Hauptfraktion wurde weiter im Vakuum destilliert und schliesslich von Spuren aufgelösten Jods durch metallisches Silber befreit. Da der angewandte Alkohol schwach rechtsdrehend war, so zeigte auch das Jodid eine spezifische Rechtsdrehung von $[\alpha] = +1{\cdot}54^0$.

Tabelle 3.

Brechungskoeffizienten der Gemische von Propylalkohol mit Amyljodid.

$t = 25{\cdot}1^0$.

Nr.	Gew.-%₀ Jodid	Mole Jodids	n_D
1	0	0	1·38308
2	11·74	0·0420	1·38976
3	22·41	0·0806	1·39653
4	37·21	0·1524	1·40740
5	45·35	0·2012	1·41433
6	53·43	0·2499	1·42071
7	60·15	0·3142	1·42881
8	65·06	0·3611	1·43453
9	73·79	0·4610	1·44541
10	82·81	0·5940	1·45792
11	86·78	0·6656	1·46419
12	93·22	0·8069	1·47559
13	97·12	0·9101	1·48292
14	100·00	1·0000	1·48863

In den Tabellen 3 bis 7 findet man die Ergebnisse meiner Messungen zusammengestellt. Die erste von ihnen (Tabelle 3) gibt die Brechungskoeffizienten synthetischer Gemische von Propylalkohol mit Amyljodid an und diente als Hilfsmittel zur Berechnung der Zusam-

[1]) Diese Zeitschr. **35**, 129 (1900).

[2]) Journ. f. prakt. Chemie (1) **62**, 385 (1854).

mensetzung der fraglichen flüssigen und gasförmigen Phasen aus dem Betrage ihres Brechungsvermögens. Die in den Tabellen 4 bis 7 angebrachten Pfeile bei den laufenden Nummern der Versuche bedeuten, dass die betreffenden Destillationen mit denselben Gemischen ausgeführt waren, und somit die Änderung ihrer Zusammensetzung durch den Verlauf der Destillation selbst verursacht wurde. Der Sinn dieser Änderungen ist massgebend für den Charakter der betreffenden Dampfdruckkurven.

Tabelle 4.

Propylalkohol-Amyljodid. $t = 44{\cdot}9^{\circ}$.

Nr.	Lösung		Dampf		π
	n_D	Mole Jodids	n_D	Mole Jodids	
1	1·38308	0	1·38308	0	69·4
2	1·38967	0·0390	1·39217	0·0540	69·6
↓ 3	1·38938	0·0373	1·39178	0·0516	69·5
4	1·39624	0·0782	1·39867	0·0932	69·6
↓ 5	1·39600	0·0769	1·39847	0·0917	69·8
6	1·40386	0·1274	1·40416	0·1295	69·9
↓ 7	1·40386	0·1274	1·40410	0·1291	70·2
8	1·41037	0·1730	1·40790	0·1552	70·2
9	1·42551	0·2977	1·41344	0·1946	70·1
10	1·43974	0·4072	1·41702	0·2214	67·4
11	1·45137	0·5224	1·41956	0·2407	65·3

Tabelle 5.

Propylalkohol-Amyljodid. $t = 49{\cdot}9^{\circ}$.

Nr.	Lösung		Dampf		π
	n_D	Mole Jodids	n_D	Mole Jodids	
1	1·38308	0	1·38308	0	89·7
2	1·38575	0·0160	1·38689	0·0226	89·7
3	1·39063	0·0449	1·39280	0·0580	89·8
4	1·39053	0·0441	1·39275	0·0576	89·9
↓ 5	1·39039	0·0432	1·39260	0·0567	90·0
6	1·39600	0·0769	1·39794	0·0891	90·0
7	1·40278	0·1203	1·40269	0·1195	90·0
8	1·40898	0·1628	1·40567	0·1400	90·0
↓ 9	1·40943	0·1662	1·40649	0·1456	89·9
10	1·41657	0·2184	1·40958	0·1672	89·7
11	1·41712	0·2223	1·40968	0·1679	89·8
12	1·41811	0·2300	1·41017	0·1712	89·8
↓ 13	1·41911	0·2378	1·41017	0·1712	90·0

Zur bessern Orientierung hatte ich den Zusammenhang der erhaltenen Zahlenwerte noch graphisch durch Fig. 3 veranschaulicht. In derselben wurden aufgetragen: als Abscissen die Zusammensetzungen der flüssigen Phasen, als Ordinaten dagegen, nach oben die korrespon-

Tabelle 6.

Propylalkohol-Amyljodid. $t = 60{\cdot}0^{\circ}$.

Nr.	Lösung		Dampf		π
	n_D	Mole Jodids	n_D	Mole Jodids	
1	1·38308	0	1·38308	0	149·0
2	1·38499	0·0115	1·38555	0·0149	149·2
3	1·38489	0·0108	1·38570	0·0156	149·1
4	1·38770	0·0276	1·38890	0·0341	149·4
5	1·38765	0·0272	1·38885	0·0340	149·6
6	1·39159	0·0468	1·39299	0·0589	150·4
7	1·39144	0·0502	1·39290	0·0590	150·4
8	1·39746	0·0860	1·39784	0·0883	150·8
9	1·39746	0·0860	1·39784	0·0883	150·8
10	1·40229	0·1170	1·40102	0·1089	150·8
11	1·40239	0·1174	1·40102	0·1089	150·9
12	1·40948	0·1664	1·40484	0·1344	150·3
13	1·40983	0·1692	1·40504	0·1355	150·3
14	1·41007	0·1705	1·40523	0·1368	150·3
15	1·41042	0·1733	1·40533	0·1377	150·3
16	1·41096	0·1770	1·40558	0·1391	150·2
17	1·41146	0·1805	1·40583	0·1410	150·2
18	1·41304	0·1921	1·40649	0·1456	149·8
19	1·41374	0·1970	1·40679	0·1478	149·7

Tabelle 7.

Propylalkohol-Amyljodid. $t = 70{\cdot}1^{\circ}$.

Nr.	Lösung		Dampf		π
	n_D	Mole Jodids	n_D	Mole Jodids	
1	1·38308	0	1·38308	0	241·3
2	1·38820	0·0307	1·38895	0·0346	242·4
3	1·38820	0·0307	1·38895	0·0346	242·6
4	1·39975	0·1003	1·39790	0·0885	242·6
5	1·40209	0·1154	1·39935	0·0976	242·1
6	1·40224	0·1163	1·39945	0·0984	241·7
7	1·41290	0·1908	1·40465	0·1328	240·9
8	1·41374	0·1970	1·40480	0·1340	240·1
9	1·41931	0·2391	1·40720	0·1505	237·9
10	1·42042	0·2476	1·40735	0·1518	237·0

dierenden Dampfdrucke und nach unten die Zusammensetzung entsprechender Dampfphasen.

Wie aus dieser Figur zu entnehmen ist, verlaufen die Dampfdruckkurven bei niedern Temperaturen fast parallel der Abscissenachse, und man kann schwer entscheiden, ob und wo ein Maximum des Druckes in ihnen vorkommt. Dagegen lässt die Bestimmung der Zusammensetzung des Dampfes, ebenso wie der Richtung, in welcher sich während der Destillationen die Zusammensetzung der flüssigen Phase ändert, keinen Zweifel zu über das Vorkommen der Dampfdruckmaxima

und deren Lage. Aus den mitgeteilten Zahlendaten hatte ich die Lage der Dampfdruckmaxima durch graphische Interpolation bestimmt und gefunden, dass dieselben folgenden Gemischen entsprachen:

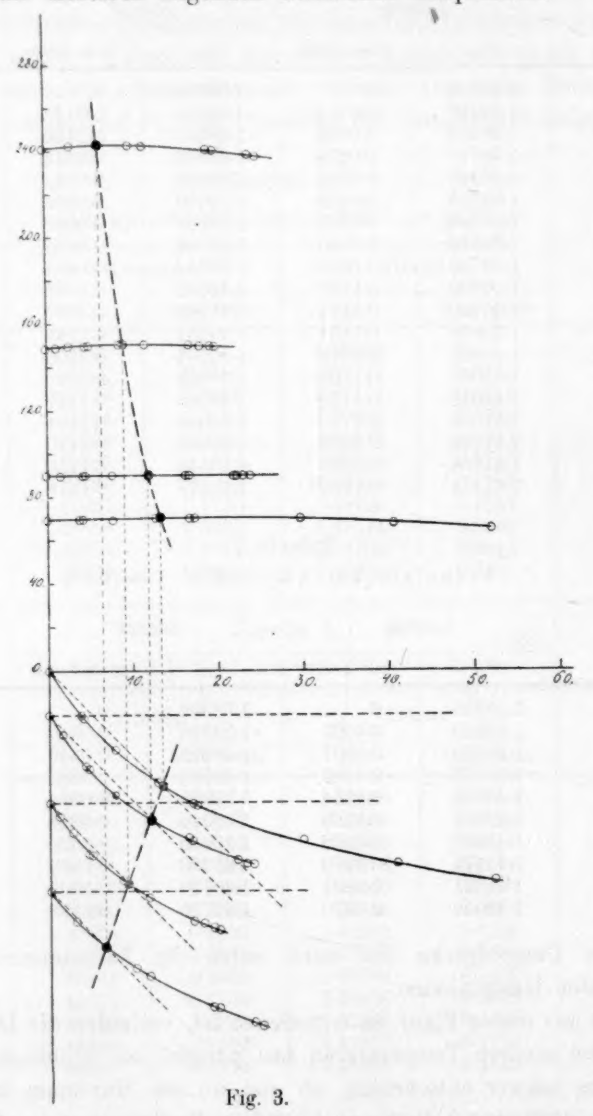


Fig. 3.

bei der Temperatur von 44·9° = 0·133 Molen des Amyljodids
" " " " 49·9° = 0·118 " " "
" " " " 60·0° = 0·095 " " "
" " " " 70·1° = 0·056 " " "

Man sieht, dass das Maximum des Dampfdruckes mit steigender Temperatur sich immer mehr nach der Seite des reinen Propylalkohols verschiebt, und bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen müsste es praktisch gänzlich verschwinden.

Das sogenannte Regnault'sche Gesetz findet also auf die Gemische von Propylalkohol mit Amyljodid keine Anwendung, und nach dem Dargelegten wird es auch durch keine anderweitigen Experimentaldaten bestätigt. Es darf somit höchstens als eine ganz grobe Annäherung an die Erfahrung aufgefasst werden, und den betrachteten fünften Typus der Dampfdruckkurven kann man ruhig streichen lassen.

Riga, Physiko-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

The Determination of Avidity by the Polarimetric Method.

By

James Walker.

A historical account of the physical methods employed in the determination of chemical affinity as deduced from the properties of substances in solution may be found in Ostwald „Lehrbuch d. allg. Chemie (1. Auflage) II, S. 751", a chapter being devoted in particular to the important problem of the relative affinity of acids and of bases. This problem received its practical solution in the thermochemical measurements of Julius Thomsen, and the volumetric researches of Ostwald, who also made use of the refractive index as a subsidiary means of attaining the same end. All the methods are similar in principle. The values of a definite physical property are determined for the system in which no action has taken place P_1, and for the system in which the action is complete P_2, so that the difference, $P_1 - P_2$, in the value of the property between the extreme systems is known. When the substances are actually mixed the value of the property x is also determined, and it is found in general to be intermediate between the extreme values. The ratio of the differences $\frac{P_1 - x}{P_1 - P_2}$ then expresses the extent to which the action has proceeded from the initial system P_1 towards the final system P_2. It is of course he reassumed that a linear relation exists between the value of the property and the extent to which the action has taken place. This is not usually the case, but if the nature of the relation is known or if due allowance is made for disturbing causes, the method is of general applicability.

By the thermochemical method only differences, heat changes, are measured directly; in the volumetric or refractive methods the actual values of the properties are determined.

One property which appears well adapted to such measurements is the rotatory power of optically active substances. This property was actually made use of by Gladstone, and in the case of alkaloids, by

Jellet. Probably the reason why the method has not been more widely applied to the investigation of the distribution of a base between competing acids or the converse problem, is that at first sight it appears to lack generality, inasmuch as there are comparatively few optically active acids and bases whose properties, e. g. solubility, are otherwise suited to such measurements. As the avidities of acids however are purely relative magnitudes, this objection has no weight, since it is possible to compare a standard active acid with other acids, which may be either active or inactive, and thus obtain numbers for these which represent their avidities as compared in the place first with the active acid, but also their avidities as compared with one another.

By the kindness of Dr. Alex. Mc. Kenzie I was able to test the method with a small quantity of *l*-mandelic acid prepared from amygdalin. This acid has a dissociation constant $K = 100\,k = 0{\cdot}0417$ [1]), and is thus of medium strength, and suitable for comparison both with weak acids and with moderately strong acids. It is of sufficient solubility to yield semi-normal solutions, and there is a considerable difference in optical activity between the acid itself and its salts.

As a first experiment the mandelic acid was made to compete against acetic acid in equivalent proportions for one equivalent of sodium hydroxide. The measurements therefore included the rotations of *l*-mandelic acid, of its sodium salt, and of the acetic solution, which was prepared by mixing the mandelic acid with its equivalent of sodium acetate. It is essential, particularly in the case of a strongly active acid like mandelic acid, that the solutions compared should all contain exactly the same quantity of active acid in equal volumes. This condition was fulfilled as nearly as possible, and any slight divergence corrected for, the solutions being made up by weight and their specific gravity being determined to five figures.

The numbers given were measured at 20° in a 2 decimetre tube for solutions containing 7·2 g *l*-mandelic acid (or salt derived from this amount) in 100 ccm of solution. This is rather less concentrated than a seminormal solution, which contains 7·6 g in 100 ccm.

The measuring instrument employed was a Landolt-Lippich apparatus with triple field which could be read to 0·01°. The rotation given by the mandelic acid solution was — 22·70°, and by the equivalent solution of sodium mandelate — 17·07°. The difference therefore available for measurements of the distribution of a base between mandelic acid and another acid is apparently 5·63°. This however is not

[1]) W. Ostwald, Diese Zeitschr. **3**, 272 (1889).

the difference which must be used in the calculation. Calculating from the dissociation constant $K = 0{\cdot}0419$, mandelic acid at the dilution investigated is ionised to the extent of 3 percent. But when an equivalent quantity of a highly ionised sodium salt is added to the mandelic acid solution, the degree of ionisation of the latter is reduced practically to zero, so that in the distribution calculation we ought to employ the rotation for the unionised acid instead of the rotation for the partially ionised acid given above. The degree of ionisation of the mandelic acid can be easily reduced to a very small amount by the addition of a highly ionised acid. Thus the addition of one equivalent of hydrochloric acid would reduce the degree of ionisation of the mandelic acid to about 0·1 percent. In order to lessen as far as possible any specific action of the hydrochloric acid on the rotation of the mandelic acid, apart from that caused by the diminution of the ionisation, the amount of hydrochloric acid actually added was $^1/_4$-equivalent of the mandelic acid. This would reduce the ionisation of the latter to 0·4 percent. Assuming that the rotation of the sodium salt is due entirely to the negative ion of the mandelate, we should expect the addition of the hydrochloric acid to increase the negative rotation of the mandelic acid by $(0{\cdot}029 - 0{\cdot}004)\ 5{\cdot}6 = 0{\cdot}14^0$ at least. The actual rotation observed was $-22{\cdot}92^0$, showing on increase of $0{\cdot}22^0$, in sufficiently close accordance with the calculated value, as we are at present without information as to the specific rotation of the unionised sodium mandelate, which is neglected in the calculation. The difference then which ought to be employed in the calculation of the distribution ratio is $22{\cdot}92^0 - 17{\cdot}07^0 = 5{\cdot}85^0$. The dissociation of the sodium mandelate will be practically unaltered by the proportion in which it is present, owing to the total concentration of sodium salt remaining constant. We may therefore assume with some degree of confidence proportionality between differences of rotation and extent to which action between mandelic acid and sodium acetate has taken place.

The rotation observed for the solution of equivalent quantities of mandelic acid and sodium acetate was $-18{\cdot}07^0$. The mandelic acid had therefore appropriated $\frac{22{\cdot}92 - 18{\cdot}07}{5{\cdot}85}$ of the base, leaving $\frac{18{\cdot}07 - 17{\cdot}07}{5{\cdot}85}$ to the acetic acid, i. e. the base had distributed itself between the acetic and mandelic acids in the ratio $\frac{1{\cdot}00}{4{\cdot}85} = 0{\cdot}206 : 1$. Now according to Arrhenius[1]), the ratio of distribution should be very nearly equal

[1]) Diese Zeitschr. **5**, 13 (1890).

to the square root of the ratio of the dissociation constants of the acids. Using Ostwald's data for the dissociation constants, we obtain $\sqrt{\frac{0.00180}{0.0419}} = 0.207:1$ in exact accordance with the distribution ratio calculated from the polarimetric measurements.

In order to test the method for the case in which the inactive acid is stronger than the active acid, mandelic acid was made to compete with malonic acid ($K = 0.158$, Ostwald) for one equivalent of base. Since the dissociation constant is here that of the first ionised hydrogen of the dibasic malonic acid, in order to institute a comparison between the polarimetric method and the satio of dissociation constants, it is obviously necessary to take one equivalent of mandelic acid and of the base, but one molecular quantity of the dibasic acid[1]), in order to obtain one equivalent of the first hydrogen ionised. Here the second hydrogen of the dibasic acid may be altogether neglected as its dissociation constant is very much smaller than that of either the mandelic acid or of the primary hydrogen of the malonic acid. The solution employed was made by adding one equivalent of sodium hydrogen malonate to the mandelic acid. The rotation was -20.89^0. This gives as share of the mandelic acid $\frac{2.03}{5.85}$, and of the malonic acid $\frac{3.82}{5.85}$. The ratio of distribution is thus $\frac{2.03}{3.82} = 0.531:1$, that calculated from the dissociation constants being $\sqrt{\frac{0.0419}{0.158}} = 0.515:1$ again as good an approximation as could be expected.

If we wish to compare the avidities of the inactive acids with each other, we may do so by referring the ratios in both cases to mandelic acid = 1. The number for acetic acid is then 0·207 and for malonic acid $\frac{1}{0.531} = 1.88$. The ratio of distribution between acetic and malonic acids would thus be $\frac{0.207}{1.88} = 0.110$: the ratio calculated from the square roots of the dissociation constants is $\sqrt{\frac{0.0018}{0.158}} = 0.106$.

Since tartaric acid is the commonest and most easily available optically active acid, experiments were also made with it. In this case however we have the complication that the acid is dibasic, and not only so but that the dissociation constant for the second hydrogen has the

[1]) H. M. Dawson, Journal of the Chemical Society 83, 725 (1903).

abnormally large value $K = 0.0059$, as measured by the hydrion concentration from acid tartrates[1]). If therefore we make one molecule (2 equivalents) of tartaric acid compete with one equivalent of acetic acid for one equivalent of base, it is obvious that the second carboxyl of the tartaric acid would appropriate a proportion of the base, competing not only with the acetic acid ($K = 0.0018$) but also with the first carboxyl $K = 0.097$). The acetic acid would in this way be quite overpowered, as even half-neutralised tartaric acid is still a considerably stronger acid than acetic acid. The same objection would apply to any acid with a dissociation constant which was not much greater than $K = 0.0059$. Thus formic acid $K = 0.021$ could scarcely be expected to yield results to which the simple calculation could be applied. Indeed it is only for acids the dissociation constant of which is equal to or greater than the primary dissociation constant of tartaric acid, viz. $K = 0.097$, that the method is at all available, and even then the results are not so certain as those derived from a monobasic active acid, owing to the large proportion which the secondary dissociation constant bears to the primary constant.

The concentration of the tartaric acid (whether existing as free acid or salt) in the solutions employed in the following experiments was molecular semi-normal. The rotation of the pure acid in a 2 decimetre tube was $+2.07^0$, and with one fourth of an equivalent of hydrochloric acid added to diminish the ionisation, it was $+1.995^0$, which number was employed in the calculation. The rotation for sodium hydrogen tartrate was found to be 4.17^0. The difference was thus 2.175^0, only about one-third of that obtained for mandelic acid, so that the results from this cause alone are less certain.

In judging the ratio of distribution of a base between the monobasic chloracetic acid and the dibasic tartaric acid, one molecule (2 equivalents) of the latter was made to act upon 1 molecule of sodium chloracetate. The rotation observed was $+3.005^0$. This gives the ratio of distribution of the base between tartaric acid: chloracetic acid $= 1.01:1.165 = 0.87:1$. The ratio calculated from the dissociation constants is $\sqrt{\frac{0.097}{0.155}} = 0.79:1$. The agreement in this case is not so satisfactory as in the previous instances.

Tartaric acid was then made to compete against the dibasic malonic acid. One molecule (2 equivalents) of each was taken, and 1

1) W. A. Smith, Diese Zeitschr. **25**, 260 (1898).

equivalent of sodium hydroxide. Here there is only enough base to satisfy one fourth of the total acid present. If sufficient base is taken to satisfy half the acid present, what happens in a case such as this is that each acid gets its first carboxyl group neutralised, the second carboxyl groups, which are much weaker, remaining practically untouched. With the proportions referred to above the primary carboxyls of the two dibasic acids compete against each other, the part played by the secondary carboxyls being comparatively unimportant. The observed rotation was $+2{\cdot}965$. The ratio of distribution of the base is thus tartaric acid : malonic acid $= 0{\cdot}970 : 1{\cdot}205 = 0{\cdot}80 : 1$, that calculated from the dissociation constants being $\sqrt{\frac{0{\cdot}097}{0{\cdot}158}} = 0{\cdot}78 : 1$. Here the agreement is again satisfactory.

The theory of the successive dissociation of the two active hydrogen atoms of a dibasic acid has been given by Ostwald[1]). He expresses his general conclusion as follows: „Je näher sich am zweiwertigen Ion beide Ladungen liegen, um so schwerer wird sich dieses bilden, um so geringere Tendenz wird somit das zweite Wasserstoffatom haben, sich abzuspalten.“ Comparing then the second hydrogens of tartaric acid and malonic acid according to this principle, the secondary dissociation of the former should be much greater than that of the latter, owing in the first place to the greater proximity of the charges in malonic acid, and in the second place to the acidity of the carboxyls in the tartaric acid being each reinforced separately by the presence of a hydroxyl group on the neighbouring carbon atom. According to the sugar inversion experiments of W. A. Smith (loc. cit.) this is found to be the case. Whilst the primary dissociation constant of malonic acid is considerably greater than that of tartaric acid, the secondary dissociation constant is only about $K = 0{\cdot}0001$, the secondary dissociation constant of tartaric acid being $K = 0{\cdot}0059$.

The polarimetric method can be applied in this instance also as follows. If we neutralise the first carboxyl of each of the two dibasic acids, and then make the acid salts compete for one equivalent of base, that base will be shared between these in a ratio depending on the relative acid strengths of the second carboxyl groups. Tartaric acid and malonic acid were therefore mixed in molecular proportions, and three-fourths of the sodium hydroxide necessary for complete neutralisation was added. The rotation observed for this solution was $+5{\cdot}65^0$. This

[1]) Diese Zeitschr. 9, 556 (1892).

value lies between the rotation for the acid sodium tartrate and that for the neutral sodium tartrate. The former value has already been given as $+4{\cdot}17$, the latter was found to be $+5{\cdot}94$. The sodium hydrogen tartrate had therefore appropriated $\frac{1{\cdot}48}{1{\cdot}77}$ of the base, leaving $\frac{0{\cdot}29}{1{\cdot}77}$ to the sodium hydrogen malonate. The distribution ratio of the base between acid malonate and acid tartrate is thus $0{\cdot}29:1{\cdot}48$ or $0{\cdot}196:1$. Calculated from Smith's values for the dissociation constants for the second carboxyl groups the distribution ratio would be $\sqrt{\frac{0{\cdot}0001}{0{\cdot}0059}}$ $= 0{\cdot}130:1$. In view of the fact that the secondary dissociation constant of the malonic acid was obtained by means of an extrapolation, the agreement is sufficiently close; and in any case we have direct proof that the second carboxyl group of malonic acid is much weaker than the second carboxyl of tartaric acid, in accordance with Ostwald's theory.

These examples are sufficient to show the availability of the polarimetric method for the study of problems of chemical equilibrium, and it is the purpose of the author to continue the experiments under conditions permitting more exact measurement.

Dundee, University College, July 1903.

Einige Beobachtungen über Lösungsvermögen und elektrische Leitfähigkeit von flüssigem Nickelkohlenoxyd.

Von

Alwin Mittasch.

(Mit 1 Figur im Text.)

Die grosse und in immer wachsendem Masse erkannte Bedeutung, welche das Studium möglichst vieler Lösungsmittel hinsichtlich ihrer ionisierenden Eigenschaft für eine allgemeine Theorie der elektrolytischen Dissociation besitzt, bot mir Veranlassung, flüssiges Nickelkohlenoxyd, das in so mannigfacher Beziehung eine eigenartige Stellung einnimmt, in Bezug auf Lösungsvermögen und dissociierende Kraft zu untersuchen.

Bezüglich der physikalischen Eigenschaften des Nickelkohlenoxyds, die mit der Ionisierungsfähigkeit in Verbindung gebracht werden können[1]), liegen einige Daten vor. So wurde von Ramsay und Shields[2]) aus der Änderung der Oberflächenspannung mit der Temperatur der Associationsfaktor = 0·88 berechnet, woraus hervorgeht, dass flüssiges Nickelkohlenoxyd nicht polymerisiert ist. Die Dielektrizitätskonstante wurde von Apt[3]) nach der Drudeschen Methode = 2·2 (also ungefähr ebenso gross wie für Benzol) gefunden. Macht man die Annahme, dass sowohl fehlende Association wie niedrige Dielektrizitätskonstante Begleit-

---

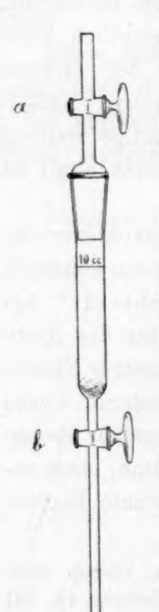
[1]) Vergl. hierzu insbesondere P. Dutoit und L. Friderich, Compt. rend. **125**, 240. Bull. Soc. Chim. Paris (3) **19**, 321. — Nernst, Diese Zeitschr. **13**, 531 (1894). — Brühl, Ber d. d. chem. Ges **32**, 2326. Diese Zeitschr. **30**, 1 (1899). — R. Abegg, Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 353. — H. Euler, Diese Zeitschr. **28**, 619 (1899). — Louis Kahlenberg und A. T Lincoln, Journ. Phys. Chem. **3**, 12. 457. — P. Walden, Zeitschr. f anorgan. Chemie **25**, 209. — H. C. Jones und Ch. F. Lindsay, Amer. Chem. Journ. **28**, 329.

[2]) Diese Zeitschr. **12**, 464 (1893).

[3]) „Über die elektrischen und magnetischen Eigenschaften des Nickeltetracarbonyls.“ Schriften des naturwissenschaftlichen Vereins für Schleswig-Holstein **11**, 243.

erscheinungen geringer Dissociationskraft sind, so lässt sich hiernach von vornherein vermuten, dass die elektrolytische Dissociation gelöster Salze — wenn überhaupt eine Auflösung erfolgt — eine sehr geringe oder verschwindende sein wird. Die Dichte der Flüssigkeit, die unter Umständen wenigstens mittelbar eine gewisse Rolle spielen kann, ist nach Mond und Nasini[1]) bei 0° = 1·35613; die innere Reibung beträgt nach meinen eigenen, mit dem bekannten Ostwaldschen Apparat ausgeführten Messungen 0·15 von der des Wassers, beide bei 0° gemessen.

Die zur Ermittlung des Lösungsvermögens und der elektrischen Leitfähigkeit unternommenen Versuche wurden mit etwa 200 ccm flüssigem Nickelkohlenoxyd ausgeführt, das nach dem Verfahren von Mond[2]) gewonnen und unter vermindertem Druck destilliert worden war. Die Flüssigkeit wurde in einem gut geschlossenen Gefäss aufbewahrt. Die Spuren Wasser, die im Nickelkohlenoxyd gelöst sind, verschwinden bei längerm Stehen, indem unter gleichzeitiger Einwirkung des Luftsauerstoffs sich ein grünlich grauer Niederschlag abscheidet und so eine Selbstreinigung der Flüssigkeit erfolgt.



Zur Prüfung der Löslichkeit verschiedener Stoffe in Nickelkohlenoxyd verwendete ich ein Gefäss von der durch beistehende Figur wiedergegebenen Form, in welchem sich oberhalb des Hahnes *b* etwas Glaswolle befand. Nachdem eine kleine Menge der auf Löslichkeit zu untersuchenden Substanz in das gut getrocknete Rohr gebracht worden war, wurde bei abgenommenem Schliffstück aus dem vorher durch eine Kältemischung (aus Kochsalz und Eis) gut abgekühlten Flüssigkeitsbehälter durch eine Röhre mit Glaswollenfilter flüssiges Nickelkohlenoxyd bis zur Marke (10 ccm) eingefüllt, das Schliffstück eingesetzt und das Ganze bei geschlossenen Hähnen längere Zeit (gewöhnlich einen Tag) stehen gelassen[3]) und während dieser Zeit mehrfach geschüttelt. Der Hahn *a* wurde zuweilen geöffnet, um etwa entstandenen gasförmigen Zersetzungsprodukten einen leichten Ausweg zu gestatten.

Wenn die Einstellung des Lösungsgleichgewichtes angenommen

---

[1]) Diese Zeitschr. 8, 151 (1891). [2]) Journ. Chem. Soc. **57**, 749.

[3]) Hierbei scheiden sich geringe Mengen eines flockigen Niederschlags (offenbar im wesentlichen Nickeloxyd) ab, die aber auf die weitere Behandlung nicht störend einwirken.

werden konnte, wurde die Flüssigkeit durch das untere Ausflussrohr in ein in zerstossenem Eise befindliches und mit $^1/_{100}$-norm. KCl geeichtes Leitfähigkeitsgefäss filtriert, das sich von der gewöhnlichen Form (nach Arrhenius) nur durch luftdichten Abschluss mittels eines aufgeschliffenen und die Elektroden tragenden Tubus unterschied.

Sobald das Ganze die Temperatur des schmelzenden Eises angenommen hatte, wurde die Leitfähigkeit der Flüssigkeit nach der Methode von Kohlrausch gemessen. Wenn die Zeitdauer dieser Operation nicht zu lang ausgedehnt wird, findet nur eine geringe Zersetzung der Flüssigkeit (durch Reaktion mit dem Luftsauerstoff und den etwaigen Feuchtigkeitsspuren) statt. Da insbesondere bei der Anwendung farbloser fester Substanzen nicht durch den blossen Augenschein entschieden werden kann, ob eine geringe Menge in Lösung gegangen ist oder nicht, so wurde nach erfolgter Leitfähigkeitsmessung die Flüssigkeit in einem geeigneten Apparat unter vermindertem Druck nach einem auf etwa -20^0 gehaltenen Gefäss hinüberdestilliert und der feste Rückstand qualitativ untersucht.

Einige Schwierigkeiten entspringen bei den beschriebenen Operationen daraus, dass das Nickelkohlenoxyd einerseits sehr giftig, andererseits leicht flüchtig[1]) und (bei Luftzutritt) zersetzlich ist. Beim Destillieren findet immer schon eine gewisse Zersetzung unter Hinterlassung schwärzlicher Massen statt, so dass nicht, wie etwa beim Äther, aus der blossen Existenz eines Verdampfungrückstandes auf Löslichkeit oder Unlöslichkeit geschlossen werden kann, sondern erst durch geeignete Reagenzien festzustellen ist, ob der Rückstand nur aus Nickel, bezw. Nickeloxyd (und Hydroxyd) besteht oder daneben auch fremde, vorher gelöste Stoffe enthält.

Für den mehr vorläufig orientierenden Charakter der angestellten Versuche genügte das beschriebene Verfahren, während für eine eingehendere, zu genauen quantitativen Feststellungen führende Untersuchung sich noch besondere, namentlich durch die oben erwähnten Eigenschaften der Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit gebotene Massregeln notwendig machen würden.

Vor der Prüfung auf Lösungs- und Dissociationsvermögen wurde die Eigenleitfähigkeit des Nickelkohlenoxyds bestimmt und bei guter Übereinstimmung verschiedener Proben $= 1 \cdot 10^{-9}$ in reziproken Ohm pro ccm-Würfel gefunden. Sie ist also sehr gering, so dass sie sich nur mit einer für Präzisionsmessungen geeigneten Apparatur gut be-

[1]) Über den Dampfdruck des Nickelkohlenoxyds vergl. Mittasch, Diese Zeitschr. **40**, 3 (1901). — Dewar und Jones, Proc. Roy. Soc. London **71**, 427.

stimmen lässt[1]). Die Zahl weicht etwas von dem durch Apt[2]) nach der Methode direkten Stromdurchganges (mit 110 Volt Spannung und einem sehr empfindlichen Galvanometer) ermittelten Wert ab, der zu $2 \cdot 10^{-12}$ reziproke Quecksilbereinheiten = ca. $2 \cdot 10^{-8}$ reziproke Ohm angegeben wird. Der nach der Methode von Kohlrausch gefundene, niedrigere Wert darf wohl als der wahrscheinlichere angesehen werden.

Nach einigen Beobachtungen scheint die Leitfähigkeit mit der Temperatur wenig veränderlich zu sein; Messungen bei $+20^0$ ergaben eine nur um einige Prozente niedrigere Leitfähigkeit als bei -20^0.

Zur Untersuchung auf Löslichkeit, bezw. Leitfähigkeit gelangten zunächst eine Anzahl anorganischer Salze, und zwar: Chlornatrium, Chlorlithium, Merkurichlorid, Chromchlorid, Ferrichlorid, Kupferammoniumchlorid, Platinchlorid, Jodkalium, Ammoniumfluorid, Quecksilbercyanid, Silbercyanid in zwei verschiedenen Modifikationen[3]), Ammoniumrhodanid, Natriumkarbonat, -phosphat und -borat; Kaliumsulfat, Nickelsulfat, Ferrosulfat, Silbernitrat, Kaliumnitrat, Baryumsulfid. Hierbei wurde die zu weitern Versuchen wenig ermutigende Erfahrung gemacht, dass so gut wie sämtliche verwendete Salze in Nickelkohlenoxyd unlöslich sind; lediglich bei einigen Chloriden liess sich in dem aufgelösten Verdampfungsrückstande eine Spur Chlorion, also eine ganz geringe Löslichkeit beobachten; eine Erhöhung der Leitfähigkeit war in keinem Falle festzustellen[4]).

Des weitern wurden eine Anzahl als Elektrolyte bekannter organischer Verbindungen geprüft, jedoch im wesentlichen mit dem gleichen Resultat. Teils waren die Substanzen unlöslich, so wasserhaltige und wasserfreie Oxalsäure, Ammoniumoxalat, Ferrinatriumoxalat, Natriumformiat, Bleiacetat, amylschwefelsaures Kupfer, Pyridinnitrat, Glykokollesterchlorhydrat; teils liess sich eine geringe Löslichkeit, jedoch ohne Erhöhung der Leitfähigkeit beobachten, so bei Pikrinsäure, Orthonitrophenolkalium, Benzoyläthylthiokarbaminsäure; eine Spur Halogenion im aufgelösten Verdampfungsrückstande zeigten Anilinchlorhydrat, Trimethyl-β-naphtylammoniumjodid und Trimethylsulfinjodid.

---

[1]) Herrn Dr. Böttger, der mir für die Leitfähigkeitsbestimmungen seinen für eigene Präzisionsmessungen bestimmten Apparat bereitwilligst zur Benutzung überlassen hat, spreche ich an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

[2]) a. a. O.

[3]) Von Herrn Professor Wagner freundlichst zur Verfügung gestellt.

[4]) Es lässt sich einwenden, dass die Auflösung möglicherweise mit so geringer Geschwindigkeit erfolge, dass trotz mehrfachen Schüttelns in einem Tage noch keine merklichen Mengen in Lösung gegangen wären; durch die sehr rasch erfolgende Auflösung von Kampfer z. B. wird jedoch diese Möglichkeit ausgeschlossen.

Einige von den angewandten Substanzen, und zwar namentlich oxydierende und schwefelhaltige Verbindungen, treten in mehr oder weniger lebhafte Reaktion mit dem flüssigen Nickelkohlenoxyd. So gibt Silbernitrat bei längerm Stehen eine Abscheidung von metallischem Silber, Platinchlorid wirkt unter starker Gasentwicklung (CO) und Bildung von Nickelchlorid und Platinoverbindungen ein; auch Rhodanammonium, Baryumsulfid und Benzoyläthylthiocarbaminsäure geben Gasentwicklung unter Abscheidung schwärzlicher Massen[1]).

Ferner wurden einige Versuche mit Substanzen ausgeführt, die zwar nicht Elektrolyte im gewöhnlichen Sinne darstellen, aber unter Umständen sich als „abnorme Elektrolyte“[2]) betätigen könnten. Zur Verwendung gelangten roter Phosphor, Schwefel, Jod und Selen. Hierbei zeigte sich, dass roter Phosphor und Selen sich nicht auflösen; auch war von einer chemischen Reaktion nichts zu bemerken. Schwefelpulver löst sich zu einem gewissen Betrage auf, reagiert aber äusserst rasch unter starker Gasentwicklung und Abscheidung von Nickelsulfid und metallischem Nickel. Jod ist anscheinend nicht löslich, entwickelt aber stürmisch Gasblasen unter gleichzeitiger Bildung von Nickeljodid.

Endlich wurden auch einige organische Nichtelektrolyte lediglich in Bezug auf Löslichkeit untersucht und folgende Beobachtungen gemacht. Kampfer ist leicht löslich, Alkohol ziemlich leicht löslich, Dibromanthracen wenig löslich, Fluoresceïn unlöslich.

Einiges Interesse bietet das Verhalten von Nickelkohlenoxyd gegen Wasser und gegen Alkohol. Wasser ist spurenweise in Nickelkohlenoxyd löslich, und hierbei wurde einer der wenigen Fälle beobachtet, dass wirklich eine geringe Erhöhung der Leitfähigkeit (bis zu etwa 20%) eintrat. Da die Flüssigkeit jedoch mit den Spuren gelösten Wassers und dem Sauerstoff der Luft unter Bildung von Nickelhydroxyd reagiert, so sinkt die Leitfähigkeit ziemlich rasch auf den frühern Wert.

Alkohol ist, wie sich herausstellte, in beschränktem Masse löslich, so dass man im allgemeinem Falle zwei Schichten erhält: eine leichtere, mit Nickelkohlenoxyd gesättigte Alkoholschicht, und eine schwerere, mit Alkohol gesättigte Nickelkohlenoxydschicht. Fügt man unter Schütteln zum Nickelkohlenoxyd geringe Mengen Alkohol, so gehen diese in Lösung, und die elektrische Leitfähigkeit steigt allmählich bis auf ungefähr den zehnfachen Wert. Vom Sättigungspunkte ab tritt dann bei weiterm Zusatz eine mit Nickelkohlenoxyd gesättigte Alkoholschicht auf, deren

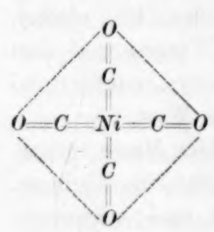
[1]) Über die Einwirkung verschiedener anderer Stoffe, insbesondere Gase, siehe Berthelot, Compt. rend. **112**, 1346.

[2]) Vergl. hierzu P. Walden, Diese Zeitschr. **43**, 385ff (1903).

Leitfähigkeit ca. $3 \cdot 10^{-6}$ beträgt, also bedeutend grösser ist; der verwendete Alkohol allein hatte die Leitfähigkeit $2 \cdot 10^{-6}$. Bezüglich der Änderung der Leitfähigkeit einer solchen Alkoholschicht bei weiterm Alkoholzusatz wurden keine endgültigen Messungen ausgeführt, doch scheint es nach einem groben, vorläufigen Versuche, als ob die Kurve zwischen den Punkten: — reiner Alkohol und mit $Ni(CO)_4$ gesättigte Alkoholschicht — regelmässig anstiege. —

Aus den beschriebenen Versuchen und Beobachtungen geht folgendes hervor: Flüssiges Nickelkohlenoxyd ist im allgemeinen, namentlich anorganischen Verbindungen gegenüber, ein sehr schlechtes Lösungsmittel; eine ionisierende Fähigkeit hat sich in den wenigen Fällen, wo eine gewisse Löslichkeit beobachtet wurde, nicht konstatieren lassen. Einige organische Nichtelektrolyte, wie Kampfer und Alkohol, sind in Nickelkohlenoxyd in höherm Grade löslich.

Der Mangel an ionisierender Fähigkeit, der nach dem Angeführten wenigstens höchstwahrscheinlich ist, befindet sich, wie schliesslich kurz erwähnt sein möge, in Übereinstimmung mit einigen Tatsachen, die schon in verschiedenen andern Fällen sich mit mehr oder weniger Sicherheit als im Zusammenhang mit dem Grade der dissociierenden Kraft stehend erwiesen haben (siehe S. 37). Zunächst ist ersichtlich, dass geringe Eigenleitfähigkeit von geringem oder verschwindendem Dissociationsvermögen begleitet ist[1]). Ferner findet sich die Nernstsche Beziehung insofern bestätigt, als eine niedrige Dielektrizitätskonstante mit fehlender dissociierender Kraft verbunden auftritt; ebenso ist das Fehlen jeder Association der Flüssigkeitsmolekeln charakteristisch. Nimmt man weiter mit Brühl an, dass die Abwesenheit „supplementärer Valenzen" das Wesen eines nichtdissociierenden Lösungsmittels ausmacht, so kann man sich veranlasst fühlen, dem Nickelkohlenoxyd die Strukturformel:



zuzuerteilen, wobei die durch gestrichelte Linien gekennzeichneten „supplementären Valenzen" nicht im stande wären, sich fremden Substanzen gegenüber zu betätigen.

An einem eingehenden Studium der durch die vorliegende Arbeit in mehr qualitativ orientierender Weise berührten Verhältnisse durch äussere Umstände verhindert, überlasse ich die weitere Bearbeitung andern Forschern.

[1]) Vergl. P. Walden, Zeitschrift f. anorgan. Chemie **25**, 225.

Leipzig, Physik.-chem. Institut.

On the influence of non-electrolytes and electrolytes upon the degree of dissociation.

By

Meyer Wilderman.

Through great pressure of work I was unable to prepare for publication some of my researches carried out some years ago and announced in the Zeitschrift für Physikalische Chemie in 1896. In view of the celebration of the 25 th year of Professor Ostwald's Doctorate by his pupils, I thought it fit to send in my contribution on a subject with which his name is so deeply connected.

1. On the influence of non-electrolytes upon the degree of dissociation.

In the case of a dissociated gas (ammonium chloride) it has been found that the introduction of an indifferent gas leads to no change in the degree of dissociation. This may be also regarded as a particular case of Dalton's law. I have already shown[1]) that in the case of a mixture of two non-electrolytes Dalton's law holds good in dilute solutions. I will now show, using the same method of freezing-points, that the effect of a non-electrolyte upon the degree of dissociation of an electrolyte in dilute solution is the same as in the case of a dissociated gas. To be able to investigate this question with certainty by means of freezing points it is necessary to comply with the following conditions.

1. The degree of dissociation of the electrolyte must be great enough, since the errors of the method which affect the whole value of the depression observed will later on fall as an error into that part of it only, which gives the amount of dissociation; and

2. The degree of dissociation must change considerably with dilution, this for the better detection of any change in it due to the non-electrolytes, if there be any. For this the constant in Ostwald's law of

---

[1]) Diese Zeitschr. **19**, 233 (1896) und **25**, 711 (1898).

dilution must be sufficiently great and the suitable dilutions used. Dichloracetic acid and *o*-nitrobenzoic acid are best for this purpose;

3. The investigation was besides so conducted as to avoid any assumptions or theories when the values, with which we have to deal, had to be calculated or determined. For this in the first instance dichloracetic acid and *o*-nitrobenzoic acid were investigated singly, in order to get the curves from which the data for calculations could be later on directly obtained by interpolation.

Table 1. gives the experimental data, $\alpha, \gamma, \delta, \varepsilon, \varphi, b, c, c' k, s$, denoting the same as in my papers in Diese Zeitschr. **19,** 233 (1896); **25,** 699, 711 etc. (1898). From this we calculate table 2., where:

a = the lowering of the freezing point which is observed.

α = the number of molecules of the substance dissolved, per litre.

$k_1 - k_2$ = the change of the barometer in *mm.*

a (corr.) = is obtained from a if the correction for $k_1 - k_2$ is applied.

b = the number of degrees of over-cooling read on the smaller $0^0{\cdot}01$-thermometer.

c = the amount of the solvent which separated as ice, expressed in percentages.

d = the factor by which the number of molecules given under a must be multiplied in order to obtain.

α (corr.) = i. e. the concentration of the solution after the separation of the ice. (It is better to correct the density than te lowering of the freezing-point, on account of dissociation).

$\beta = \frac{a}{\alpha\,(\text{corr.})}$ = gives the molecular lowering of the freezing point, which, according to van't Hoff, is represented by:

$$t = \frac{0{\cdot}02\,T}{\omega} = 1{\cdot}878 \text{ (if } \omega = 79{\cdot}6),$$

or:

$$= 1{\cdot}87 \text{ (if } \omega = 80).$$

To further test the accuracy of the above observations the results obtained were tested as to their agreement with Arrhenius' generalisation, and with Ostwald's law of dilution. The values of $\varDelta$ and $\varDelta_1$ in the case of dichloracetic acid and *o*-nitrobenzoic acid show that the degree of dissociation as obtained from freezing points and electric conductivity is the same (Arrhenius' generalisation). Table 3. shows that dichloracetic and *o*-nitrobenzoic acid follow Ostwald's law of dilution, i. e., that the

Table 1.

α	γ	δ	ε	φ	b	c	c′	k
o-nitrobenzoic acid. $^{1}/_{1000}{}^{0}$ therm. Scale.								
0[1]	0·3580	4	0·3580	5	—	— 2·1	18	744·7
0·005108[1]	0·3424	3	0·3424	5	0·748	— 2·1	18	745·9
0·010011[3]	0·3299 (8)	10	0·3297 — 0·3299	10	0·843	— 2·1	17·5—18	746·6
0·01498[3]	0·3169	9	0·3169— 0·3170	10	0·831	— 2·1	18	747·2
0[2]	0·3588	8	0·3588— 0·3590	10	—	— 2·1	18	744·7
0·005108[2]	0·3433 (4)	11	0·3433— 0·3435	10	0·748	— 2·1	18	745·9
0·010011[4]	0·3299 (8)	10	0·3297— 0·3299	10	0·843	— 2·1	17·5—18	746·6
0·01498[4]	0·3169	9	0·3169— 0·3170	10	0·831	— 2·1	18	747·2
o-nitrobenzoic acid. $^{1}/_{100}{}^{0}$ therm. Scale.								
0	4·2644	7	4·264 (5) 4·264	15	—	— 2·1	18	744·7
0·005108	4·2475	5	4·247 (8)	15	0·748	— 2·1	18	745·9
0·010011	4·233	8	4·233 (2) 4·233	10	0·843	— 2·1	17·5—18	746·6
0·01498	4·2214	5	4·221 (2 4·221	10	0·831	— 2·1	18	747·2
Dichloracetic acid. $^{1}/_{1000}{}^{0}$ therm. Scale.								
0	0·3628 (9)	7	0·3628— 0·3629	10	—	—2·1 to —2·2	21·4	753·3
0	—	—	—	—	—	—	—	—
0·003778	0·3491 (2)	8	0·3491— 0·3493	10	0·804	— 2·1	21·4	752·5
0·011376	0·3235	6	0·3235	10	0·809	— 2·1	21·4	752·3
0·02268	0·2870 (1)	7	0·2870— 0·2871	10	0·865	—2·1 to —2·2	21·5	752·0
0·03347	0·2542 (3)	10	0·2539— 0·2543	10	0·712	—2·1 to —2·2	21·0	752·0
0·03347	0·2548	10	0·2548 — 0·2550	10	0·722	— 2·2	20	750·7
0·05100	0·2009 (0)	5	0·2009(10)	10	0·953	— 2·1	20	750·5
Dichloracetic acid. $^{1}/_{100}{}^{0}$ therm. Scale.								
0	4·268	3	4·268	10	—	—2·1 to —2·2	21·4	753·3
0·003778	4·254	6	4·254	10	0·804	— 2·1	21·4	752·5
0·011376	4·229	7	4·229— 4·231	10	0·809	— 2·1	21·4	752·3
0·02268	4·1945	6	4·195— 4·194	10	0·865	—2·1 to —2·2	21·5	752·0
0·03347	4·162	6	4·162	10	0·712	—2·1 to —2·2	21·0	752·0
0·03347	4·162	4	4·162	10	0·722	— 2·2	20	750·7
0·05100	4.108	7	4·108	10	0·953	— 2·1	20	750·5

[1]) and [2]) Here is a rough place in the capillary:
[1]) The read freezing point, when the tapping is very gentle.
[2]) The read freezing point when the tapping for controll is somewhat stronger at the end. [3]) and [4]) Both ways of tapping give the same result.

Table 2.

α	a	$k_1 - k_2$	a (corr.)	b	c	d	α (corr.)	$\beta = \frac{\alpha\,(\text{corr.})}{a\,(\text{corr.})} \cdot 100$	$i = \frac{\beta}{1{\cdot}87}$	Δ Fr. Point	Δ' Elec. con.
o-nitrobenzoic acid. $^1/_{1000}{}^0$ therm. Scale 0·3580 to 0·3169.											
0·005108	0·0156	1·2	0·0160	0·748	0·927	100 : 99·07	0·005156	313·3	167·5	67·5	—
0·005108	0·0155 (4)	—	0·0158 (9)	—	—	—	—	308·3	164·8	64·8	—
								306·4	(163·8)	(63·8)	—
0·010011	0·0289 (0)	1·9	0·0295 (6)	0·843	1.045	100 : 98·96	0·01012	291·5	155·8	55·8	—
								(292·4)	(156·3)	(56·3)	—
0·01498	0·0419	2·5	0·0427	0·831	1·03	100 : 98·97	0·01514	282·0	150·8	50·8	—
o-nitrobenzoic acid. $^1/_{100}{}^0$ therm. Scale 4·2644 to 4·2214.											
0·005108	0·0169	1·2	0·0171	0·748	0·927	100 : 99·07	0·005156	331·7	177·3	77·3	—
0·010011	0·0314	1·9	0·0317	0·843	1·045	100 : 98·96	0·01012	313·2	167·4	67·4	—
0·01498	0·0430	2·5	0·0434	0·831	1·03	100 : 98·97	0·01514	286·7	153·1	53·1	—
Dichloracetic acid. $^1/_{1000}{}^0$ therm. Scale 0·3628 (4) to 0·2009 (0).											
0·003778	0·0137	— 0·8	0·0135 corr. + 0·0003	0·804	0·997	100 : 99·0	0·00382	353·4	188·9	88·9	92·5
								cor. 361·2	cor 193·1	cor. 93·1	
0·011376	0·0393 (4)	— 1·0	0·0390 (1)	0·809	1·003	100 : 99·0	0·01149	339·4	181·4	81·4	83·4
								(340·2)	(181·9)	(81·9)	
0·02268	0·0758	— 1·3	0·0754	0·865	1·073	100 : 98·93	0·02292	328·9	175·8	75·8 ?	72·6
0·03347	0·1086	— 1·3	0·1082	0·712	0·883	100 : 98·12	0·03377	318·6	170·3	70·3	69·2
0·03347	0·1080 (1)	— 2·6	0·1072 (3)	0·722	0·8953	100 : 99·10	0·03378	314·3	168·0	68·0	69·2
								(314·6)	(168·2)	(68·2)	
0·05100	0·1619	— 2·8	0·1609	0·953	1·182	100 : 98·82	0·05161	311·7	166·6	66·6	—
Dichloracetic acid. $^1/_{100}{}^0$ therm. Scale 4·268 to 4·168.											
—	0·014	— 0·8	0·0139	—	—	—	0·00378	367·7	196·6	96·6	92·5
—	0·039	— 1·0	0·0389	—	—	—	0·01128	344·8	184·3	84·3	83·4
—	0·0735	— 1·3	0·0733	—	—	—	0·02236	327·8	175·2	75·2	72·6
—	0·106	— 1·3	0·1058	—	—	—	0·03311	319·5	172·8	72·8	69·2
—	0·106	— 2·6	0·1056	—	—	—	0·03312	318·8	170·4	70·0	69·2
—	0·160	— 2·8	0·1595	—	—	—	0·05083	313·7	167·7	67·7	—

Table 3.

α (corr.)	Δ	Δ^2	$1-\Delta$	$\frac{\Delta^2 \cdot \alpha}{1-\Delta}=k$
		Dichloracetic acid. $^1/_{1000}{}^0$ therm. Scale.		
0·00382	88·9 (93·1) corr.	7903 (8668)	11·1 (6·9) corr.	2·72 (4·88) corr.
0·01149	81·4 (81·9)	6627 (6708)	18·6 (18·1)	4·09 (4·26)
0·02292	75·8?	5746	24·2	5·44
0·03377	70·3	4942	29·7	5·62
0·03378	68·0 (68·2)	4624 (4651)	32 (31·8)	—
0·05161	66·6	4436	33·4	—
		Dichloracetic acid. $^1/_{100}{}^0$ therm. Scale.		
0·00378	96·6	9332	3·4	—
0·01128	84·3	7106	15·7	—
0·02236	75·2	5655	24·8	—
0·03311	72·8	5300	27·2	—
0·03312	70·0	4900	30·0	—
0·05083	67·7	4583	32·3	—
		o-nitrobenzoic acid. $^1/_{1000}{}^0$ therm. Scale.		
0·005156	67·5	4557	32·5	7·23
0·005156	64·8 (63·8)	4199 (4070)	35·2 (36·2)	6·15 (5·8)
0·01012	56·8 (56·3)	3113 (3170)	44·2 (43·7)	7·13 (7·34)
0·01514	50·8	2580	49·2	7·94
		o-nitrobenzoic acid. $^1/_{100}{}^0$ therm. Scale.		
0·005156	77·3	5975	22·7	—
0·01012	67·4	4543	32·6	—
0·01514	53·1	2820	46·9	—

dissociated and undissociated molecules depend analogously to a dissociated gas, upon the law of action of mass.

The dichloracetic acid solution from table 1. and 2., which was 0·0510 mol. normal with a depression 0·1619°, and the *o*-nitrobenzoic acid which was 0·01623 mol. normal with a depression 0·0467°, were then used for the investigation of the effect of non-electrolytes upon them. In removing a part of the solution, and introducing, one after another, glycerine solutions, the quantities of dichloracetic acid dissolved did not differ much (the concentration of *o*-nitrobenzoic acid were 0·01623, 0·01597, 0·01559, 0·01522 and of dichloracetic acid 0·0510, 0·0506, 0·0486 and 0·0467). A very sensitive interpolation enabled us to calculate very accurately from the curve of dichloracetic acid and of *o*-nitrobenzoic acid the depressions belonging to the above concentrations. In the same manner 10 ccm of a glycerine solution was introduced into water and its depressions directly observed. The same glycerine solution was then added to the dichloracetic acid and *o*-nitrobenzoic acid solutions mentioned above. In the calculation of the

partial depressions which belonged to the different numbers of ccm of glycerine solutions, the actually observed value of depression (0·013 92° for 10·09 ccm) was used, i. e. we made ourselves independent of errors connected either with the determination of the quantity of glycerine in the solution and of absolute value of van't Hoff's constant for glycerine.

The experimental data are given in table (6). From 6. table 7. is calculated:

$\alpha =$ is the number of mol. dichloracetic acid (or *o*-nitrobenzoic acid) per litre solution, when no ice has separated.

Table 4.

α	α'	γ	δ	ε	φ	b	c	c'	k
o-nitrobenzoic acid and Glycerine. ${}^1/_{1000}{}^0$ therm. Scale.									
0	—	0·3637	10	0·3637— 0·3639	10	—	— 2·1	18·6	758·3
0·01623	—	0·3170 (1)	10	0·3170 (69)— 0·3171	10	0·932	— 2·1	19·0	758·0
0·01597	20 ccm	0·2899	8	0·2899	10	0·859	— 2·1	18·6	758·0
0·01559	49·52 „	0·2498 (9)	9	0·2499 (8)— 0·2498	10	0·914	— 2·1	18·3	758·0
0·01522	78·33 „	0·2110	7	0·2109 (0)— 0·2110	10	0·828	— 2·1	18·5	758·0
o-nitrobenzoic acid and Glycerine. ${}^1/_{100}{}^0$ therm. Scale.									
0	—	4·2673	3	4·267— 4·268	10	—	— 2·1	18·6	758·3
0·01623	—	4·222 (3)	6	4·222 (3)	10	0·932	— 2·1	19·0	758·0
0·01597	20 ccm	4·1935	7	4·194— 4·193	10	0·859	— 2·1	18·6	758·0
0·01559	49·52 „	4·154	7	4·154	10	0·914	— 2·1	18·3	758·0
0·01522	75·33 „	4·114	6	4·114	10	0·828	— 2·1	18·5	758·0

α	α''	γ	δ	ε	φ	b	c	c'	k
Dichloracetic acid and Glycerine. ${}^1/_{1000}{}^0$ therm. Scale.									
0	—	0·3628 (9)	7	0·3628— 0·3629	10	—	— 2·1 — 2·2	21·4	753·3
0·0510	—	0·2009	5	0·2009 (0)	10	0·953	— 2·1	20	750·5
0·0506	10 ccm	0·1880	6	0·1880	10	0·745	— 2·1	20	750·5
0·0486	59·6 „	0·1250	8	0·1248— 0·1250	10	0·672	— 2·1	18·8	750·3
0·0467	100·22 „	0·0630	7	0·0630	10	0·690	— 2·2	18·6	750·3
Dichloracetic acid and Glycerine. ${}^1/_{100}{}^0$ therm. Scale.									
0	—	4·2680	3	4·268	10	—	— 2·1 — 2·2	21·4	753·3
0·0502	—	4·108	7	4·108	10	0·953	— 2·1	20	750·5
0·0498	10 ccm	4·0947	7	4·095 (4)— 4·095	10	0·745	— 2·1	20	750·5
0·0478	59·6 „	4·032	9	4·031— 4·032	10	0·672	— 2·1	18·8	750·3
0·0459	100·22 „	3·970	6	3·970— 3·969 (70)	10	0·690	— 2·2	18·6	750·3

Table 5.

a Dichloracetic acid	b	c	d	a (corr.) Dichloracetic acid	a Dichloracetic acid	a' Glycerine	a' (corr.) Glycerine	a_1 Glycerine	$a + a_1$ calc.	$a + a_1$ observed	$k_1 - k_3$	$a + a_1$ (corr.) observed
Dichloracetic acid and Glycerine. $^1/_{1000}{}^0$ therm. Scale.												
0·0510	0·953	1·182	100 : 98·82	0·05161	0·1619 (0·1609) corr.	—	—	—	—	—	—	—
0·0506	0·745	0·9264	100 : 99·07	0·0510	0·1600	10 cc	10·09 cc.	0·0139	**0·1739**	0·1748 (9)	— 2·8	**0·1740** (1)
0·0486	0·672	0·8333	100 : 99·17	0·0490	0·1538	59·6 „	60·1 „	0·0829	**0·2367**	0·2378 (9)	— 3·0	**0·2370** (69)
0·0467	0·690	0·8556	100 : 99·14	0·0471	0·1480	107·22 „	108·1 „	0·1492	**0·2972**	0·2998 (9)	— 3·0	**0·2990** (80)
Dichloracetic acid and Glycerine. $^1/_{100}{}^0$ therm. Scale.												
—	—	—	—	—	0·1600	—	—	0·0139	**0·1739**	0·1733	— 2·8	**0·1729**
—	—	—	—	—	0·1538	—	—	0·0829	**0·2367**	0·2360	— 3·0	**0·2356**
—	—	—	—	—	0·1480	—	—	0·1492	**0·2972**	0·2980	— 3·0	**0·2968**
***o*-nitrobenzoic acid and Glycerine. $^1/_{1000}{}^0$ therm. Scale.**												
a *o*-nitrobenzoic acid				a (corr.) *o*-nitrobenzoic acid	a *o*-nitrobenzoic acid							
0·01623	0·932	1·153	100 : 98·85	0·01642	0·0456 (7) 0·0455 (6) corr.	—	—	—	—	—	—	—
0·01597	0·859	1·065	100 : 98·94	0·01614	0·0452	20 cc.	20·21	0·0279	**0·0731**	0·0738	— 0·3	**0·0737**
0·01559	0·914	1·133	100 : 98·87	0·01577	0·0438	49·52 „	50·08	0·0691	**0·1129**	0·1139 (8)	— 0·3	**0·1138** (7)
0·01522	0·828	1·027	100 : 98·97	0·01538	0·0428	78·33 „	79·14	0·1092	**0·1520**	0·1527	— 0·3	**0·1526**
***o*-nitrobenzoic acid and Glycerine. $^1/_{100}{}^0$ therm. Scale.**												
0·01623	—	—	—	—	0·0456 (7)	—	—	—	—	—	—	—
0·01597	—	—	—	—	0·0452	—	—	0·02789	**0·0731**	0·0738	— 0·3	**0·0738**
0·01559	—	—	—	—	0·0438	—	—	0·06911	**0·1129**	0·1133	— 0·3	**0·1133**
0·01522	—	—	—	—	0·0428	—	—	0·1092	**0·1520**	0·1533	— 0·3	**0·1533**

Table 6.

α	γ	δ	ε	φ	b	c	c'	k
Nitric acid HNO_3. $^1/_{1000}{}^0$ therm. Scale.								
0	0·3630	8	0·3630	10	—	— 2·1	18·2	755·8
0·003671	0·3498	5	0·3498—0·3498 (9)	10	0·724	— 2·0	18·8	755·9
0·010954	0·3226	5	0·3226	10	0·918	— 2·1	19·0	755·8
0·021704	0·2842 (3)	5	0·2842—0·2843	10	0·764	— 2·1	19·0	755·6
0·039191	0·2218	5	0·2218—0·2220	10	0·886	— 2·1	18·7	755·5
Nitric acid, HNO_3. $^1/_{100}{}^0$ therm. Scale.								
0	4·2683	8	4·268—4·269	10	—	— 2·1	18·2	755·8
0·003671	4·2543	6	4·255—4·255 (4)	10	0·724	— 2·0	18·8	755·9
0·010954	4·2283	6	4·228—4·228 (9)	10	0·918	— 2·1	19·0	755·8
0·021704	4·1887	7	4·188 (9)—4·189	10	0·764	— 2·1	19·0	755·6
0·039191	4·1263	6	4·126—4·126 (7)	10	0·886	— 2·1	18·7	755·5
Hydrochloric acid, HCl. $^1/_{1000}{}^0$ therm. Scale.								
0	0·3619 (20)	9	0·3618—0·3620	10	—	— 2·1 to — 2·2	21·2	753·6
0·008794	0·3296 (7)	9	0·3296—0·3297	10	1·057	— 2·1	20·8	752·5
0·015832	0·3027	9	0·3026—0·3027	10	1·030	— 2·1 to — 2·2	20·6	752·0
0·029345	0·2537	8	0·2537	10	0·996	— 2·1	20·4	751·4
0·047994	0·1869	10	0·1869—0·1868 (9)	10	0·657 (?)	— 2·0	20·4	751·2
Hydrochloric acid, HCl. $^1/_{100}{}^0$ therm. Scale.								
0	4·268	4	4·268	10	—	— 2·1 to — 2·2	21·2	753·6
0·008794	4·2367	6	4·236 (7)—4·237	10	1·057	— 2·1	20·8	752·5
0·015832	4·2102	8	4·210 (1)—4·210	10	1·030	— 2·1 to — 2·2	20·6	752·0
0·029345	4·140	7	4·161	10	0·996	— 2·1	20·4	751·4
0·047994	4·0924	10	4·093—4·092	10	0·657 (?)	— 2·0	20·4	751·2

b = the amount of overcooling.

c = the % of the solvent separated as ice.

d = is a factor.

α (corr.) = the number of mol. dichloracetic (or *o*-nitrobenzoic acid) per litre after the separation of the ice = $\alpha . d$.

a = the interpolated depressions of dichloracetic acid (or *o*-nitrobenzoic acid) corresponding to α (corr.)

a' = the number of ccm of glycerine dissolved.

Table 7.

α	a	$k_1 - k_2$	a (corr.)	b	c	d	α (corr.)	$\beta = \frac{a\,(\text{corr.})}{\alpha\,(\text{corr.})} \cdot 100$	$i = \frac{\beta}{1{\cdot}87}$	$i_1 = \frac{\beta}{1{\cdot}84}$	Δ freez. pt.	$\Delta_{,}$ freez pt.	$\Delta_{,,}$ electric conduct.
Nitric acid, HNO_3. $^1/_{1000}{}^0$ therm. Scale.													
0·003671	0·0132	+ 0·1	0·0132	0·724	0·898	$\frac{100}{99{\cdot}1}$	0·003704	356·3	190·4	193·6	90·4	93·6	99·7 [1]
									Influence of NH_3				
0·010954	0·0404	0	0·0404	0·818	1·14	$\frac{100}{98{\cdot}86}$	0·01108	364·6	195·0	198·2	95·0	98·2	98·2
0·021704	0·0788 (7)	— 0·2	0·0788 (7)	0·764	0·95	$\frac{100}{99{\cdot}05}$	0·02191	359·6 (359·2)	192·3 (192·1)	195·5 (195·2)	92·3 (92·1)	95·5 (95·2)	97·7
0·039191	0·1412	— 0·3	0·1413	0·886	1·10	$\frac{100}{98{\cdot}90}$	0·03963	356	190·4	193·5	90·4	93·5	96·3
Nitric acid, HNO_3. $^2/_{100}{}^0$ therm. Scale.													
—	0·0140	+ 0·1	0·0140	0·724	—	—	0·003704	377·9	202·1	—	102·1	—	99·7
—	0·0400	0	0·0400	0·918	—	—	0·01108	361·0	193·0	—	93·0	—	98·2
—	0·0796	— 0·2	0·0796	0·764	—	—	0·02191	363·3	194·3	—	94·3	—	97·7
—	0·1420	— 0·3	0·1420	0·886	—	—	0·03963	358·3	191·6	—	91·6	—	96·3
Hydrochloric acid, HCl. $^1/_{1000}{}^0$ therm. Scale.												electric conduct.	
0·008794	0·0323	— 1·1	0·0320	1·057	1·31	100 : 98·69	0·00891	359·1	192	—	92	94·64 [2]	95·2 [3]
									Influence of NH_3				
0·015832	0·0592 (3)	— 1·6	0·0587 (8) + 0·0003	1·030	1·28	100 : 98·72	0·01604	366 (366·6)	195·6 (195·9) corr. 197	—	95·6 (95·9)	94·4 [2]	98·9 [3]
0·029345	0·1082	— 2·2	0·1075 (6)	0·996	1·24	100 : 98·77	0·02971	361·8 (362·2)	193·4 (193·6)	—	93·4 (93·6)	93·0	96·6
0·047994	0·1750	— 2·4	0·1742	0·657?	0·815	100 : 99·19	0·04839	360·0	192·5	—	92·5	91·7	95·6
Hydrochloric acid, HCl. $^1/_{100}{}^0$ therm. Scale.													
—	0·0313	— 1·1	0·0312	1·057	—	—	0·00891	350·2	187·2	—	87·2	94·64	95·2 [3]
—	0·0578	— 1·6	0·0576	1·030	—	—	0·01604	359·1	192	—	92·0	94·4	98·9
—	0·1070	— 2·2	0·1067	1·996	—	—	0·02971	359·1	192	—	92·0	93·0	96·6
—	0·1756	— 2·4	0·1752	0·657 !	—	—	0·04839	362·1	193·6	—	93·6	91·7	95·6

[1]) μ_∞ (18°) is put for $H^{\cdot} + NO_3{}' = 290 + 58 = 348$ (Kohlrausch, Wied. Ann. 50). According to Bredig μ_∞ (18°) $= 293 + 57 = 350$ (interpolated from his observations at 25°). The values of $\Delta_{,,}$ are interpolated from Kohlrausch's observations.

[2]) Interpolated from Ostwald's observations at 25°, $\mu_\infty = H^{\cdot} + Cl' = 325 + 72 = 397$.

[3]) Interpolated from Kohlrausch's observations at 18°, $\mu_\infty = H^{\cdot} + Cl' = 290 + 63 = 353$.

a' (corr.) = the number of ccm of glycerine in solution after the separation of ice.

a_1 = the molecular depression corresponding to a' (corr.) (0·0139° for 10·09 ccm glycerine). a_1 is observed for the first solution of glycerine and is calculated for the others.

$(a + a_1)$ = calculated.

$(a + a_1)$ = observed.

$k_1 - k_2$ = the change of barometer in mm.

$(a + a_1)$(corr.) = observations obtained from $(a + a_1)$ observed, after the correction for $k_1 - k_2$.

It is to be seen from the above tables that there is a satisfactory agreement between $a + a_1$ calculated and $a + a_1$ observed. The small deviations are due partly to the experimental error of the method employed, partly to the necessity of interpolating the values of a_1 for dichloracetic acid and *o*-nitrobenzoic acid, which cannot be obtained from their curves with absolute accuracy.

The close agreement between $a + a_1$ and $a + a_1$ (corr.) observed leads to the following conclusion:

1. The molecular depression of glycerine in dilute solutions is of a constant value (van't Hoff's constant).

2. The molecular depression of glycerine remains constant and the same in the presence of dichloracetic acid or *o*-nitrobenzoic acid (Dalton's law).

3. Non-electrolytes do not affect the depression of electrolytes, i. e. do not affect the degree of dissociation of electrolytes in dilute solutions, at any rate not essentially. This result is of importance as it enables us to give the proper explanation to the phenomena of electric conductivity in the presence of non-electrolytes. As known we have a very interesting paper by Arrhenius[1]) upon the electric conductivity of electrolytes. In investigating the subject by the freezing point method we have simplified the phenomenon observed considerably, since we have no longer to deal with the phenomenon of viscosity and with the velocity of wandering of ions. These later phenomena beeing of a complicated nature we are not able to draw conclusions from electric conductivity with the same certainty as from freezing points as to whether the degree of dissociation is altered by the presence of non-electrolytes or not. Having thus investigated, independently of the

---

[1]) Diese Zeitschr. **2**, Theorie der isohydrischen Lösungen.

above phenomena, the influence of non-electrolytes on the degree of dissociation, and finding that none or hardly any reduction of the same takes place, we arrive at the conclusion that the diminution of electric conductivity of electrolytes in the presence of non-electrolytes is to be explained almost entirely, if not entirely, by the variation in the viscosity and in the wandering of ions.

2. Upon the influence of electrolytes upon te degree of dissociation when common ions are introduced.

In several of my publications in this Zeitschrift I have shown by means of freezing points that Arrhenius' generalisation and Ostwald's law of dilution hold good in dilute solutions. As known Arrhenius' generalisation and Ostwald's law of dilution form the two most important proofs of the theory of dissociation.

The third important proof of the theory of dissociation is the reduction of the degree of dissociation when common ions are introduced. This, as well as Ostwald's law of dilution, is a consequence of the same law of mass action.

As known, it was Arrhenius[1]) who in his paper: „Isohydrische Lösungen", first recognised in this an important way of further prooving the theory of electrolytic dissociation. He himself has investigated the subject with the method of electrolytic conductivity. Mr. Wakeman[2]) has also published a very interesting paper on the same subject showing with the same method of electric conductivity that the agreement between actual observations an the theory is satisfactory.

Considering that the above investigations were carried out in very dilute solutions so that the variation in the viscosity and wandering of the ions could be but small, there can be no doubt as to the validity of this third proof.

Here I give an investigation of the same subject carried out with the freezing point method. In using the freezing point method, we have here, as before, no longer to reckon with the variation of the viscosity and the wandering of ions, which take place when a new substance (electrolyte or non-electrolyte) is added to the electrolyte, and de phenomenon of reduction of the degree of dissociation itself, if there be any, must thus appear in its simplest and clearest form.

We have seen above that if a non-electrolyte such as glycerine is added to dichloracetic acid or *o*-nitrobenzoic acid, no perceptible reduc-

[1]) Diese Zeitschr. **2**.
[2]) Diese Zeitschr. **15**.

tion in the degree of dissociation can be ascertained. Now I have investigated the influence of electrolytes upon the same acids. The problem was clear: if there were no actual dissociation of the electrolytes in solution, then I ought to find that the total depression is equal to the sum of the partial depressions, since it is difficlut to see why in this case an electrolyte should behave differently from a non-electrolyte. (For the present only the influence of nitric acid upon *o*-nitrobenzoic acid is communicated).

I will in the first place give the general way, in which the amount of dissociation of each of the electrolytes in the presence of the other can be calculated from freezing points or electric conductivity, when both electrolytes vary with dilution according to Ostwald's law of dilution, and then treat the more simple cases, which are more suitable for attacking the same problem experimentally by means of freezing points. (See also on the same subject Arrhenius, Wakeman, van Laar.)

Let α_1 be the number of mol. per litre and Δ_1 the degree of dissociation of dichloracetic acid, when alone in the solution, then according to the law of mass action, as known, we have:

$$\Delta_1 \alpha_1 (CHCl_2'COO).\Delta_1 \alpha_1 (H^{\cdot}) = K(1-\Delta_1)\alpha_1(CHCl_2COOK). \quad (1)$$

The values of Δ_1 corresponding to α_1 we obtain as in table 2., the value of K as in table 3. Now let one of the dissociated parts $CHCl_2'COO$ or $H^{\cdot}$ be introduced. This is done, as known, by introducing another electrolyte with a common ion, say, $CHCl_2COOK$, which in solution gives $CHCl_2COOK$, $CHCl_2'COO$, $K^{\cdot}$, or $C_6H_4(NO_2)CO_2H$, which in solution gives *o*-nitrobenzoic acid, $C_6H_4(NO_2)CO_2H$, $C_6H_4(NO_2')CO_2$, $H^{\cdot}$. Here $K^{\cdot}$ or $C_6H_4'(NO_2)CO_2$ will have no effect on the degree of dissociation for the same reason for which an non-electrolyte has none. On the contrary the ions $CHCl_2'COO$ or $H^{\cdot}$ of $CHCl_2COOK$ or $C_6H_4(NO_2)COH_2$ will act with the ions $CHCl_2'COO$ or $H^{\cdot}$ of $CHCl_2COOH$. Let $C_6H_4(NO_2)CO_2H$ be chosen for the present example. Let α_2 be the number of molecules $C_6H_4(NO_2)CO_2H$ dissolved per litre, Δ_2 the degree of dissociation corresponding α_2, if $C_6H_4(NO_2)CO_2H$ be alone in the solution, then we have for $C_6H_4(NO_2)CO_2H$

$$\Delta_2 \alpha_2 (C_6H_4'NO_2CO_2).\Delta_2\alpha_2(H_2^{\cdot}) = K_2(1-\Delta_2)\,\alpha_2(C_6H_4NO_2CO_2H)$$

or:

$$\Delta_2^2 \alpha_2 = K_2(1-\Delta_2) \quad (2)$$

If both are mixed together in the same volume of liquid, we have, according to the law of mass action for $CHCl_2COOH$:

$$\Delta_1'\alpha_1(\Delta_1'\alpha_1 + \Delta_2'\alpha_2) = K(1-\Delta_1')\alpha_1, \quad (3)$$

where Δ_2' is the degree of dissociation of *o*-nitrobenzoic acid in the

presence of dichloracetic acid, and Δ_1' the degree of dissociation of dichloracetic acid in the presence of *o*-nitrobenzoic acid, which are different from Δ_2 and Δ_1. In the same way we get for *o*-nitrobenzoic acid:

$$\Delta_2'\alpha_2(\Delta_2'\alpha_2 + \Delta_1'\alpha_1) = K_2(1 - \Delta_2')\alpha_2. \qquad (3^1)$$

From 3 and 3[1] we get:

$$\frac{\Delta_1'}{1 - \Delta_1'} : \frac{\Delta_2'}{1 - \Delta_2'} = K_1 : K_2 \qquad (4)$$

$\frac{\Delta_1'}{1 - \Delta_1'}$ is the ratio of the dissociated to the undissociated part of one electrolyte, and $\frac{\Delta_2'}{1 - \Delta_2'}$ of the other, when both electrolytes are together in solution.

The knowledge of K_1, K_2, alone are not enough to give the absolute value of $\frac{\Delta_1'}{1 - \Delta_1'}$, or $\frac{\Delta_2'}{1 - \Delta_2'}$; but we have also another relation between Δ_1' and Δ_2' namely: $(1 - \Delta_1')\alpha_1 + 2\Delta_1'\alpha_1$ or $(1 + \Delta_1')\alpha_1$ is the total number of mol. of the first substance, $(1 + \Delta_2')\alpha_2$ is that of the second, treating the ions as free molecules. The freezing point depression of the mixture gives us the total number of molecules of both substances in solution:

$$\alpha_1 + \alpha_1\Delta_1' + \alpha_2 + \alpha_2\Delta_2' = i(\alpha_1 + \alpha_2)$$

or:

$$\alpha_1\Delta_1' + \alpha_2\Delta_2' = (i - 1)(\alpha_1 + \alpha_2), \qquad (5)$$

where i is an empirical value, the resultant of the state of dissociation of both substances in the presence of each other, and is the ratio of the observed depression of the mixture to the depression which ought to have been obtained for $\alpha_1 + \alpha_2$, if both acids were non-electrolytes and followed the law of Dalton.

Equations (4) and (5) enable us to calculate the degree of dissociation of each part of the mixture of two electrolytes, if the value of i of the mixture is determined and α_1, α_2, K_1, K_2, are known.

In an analogous way the degree of dissociation can evidently be calculated for each part of the mixture of two electrolytes, if the electric conductivity of the mixture is observed, and α_1, α_2, K_1, K_2, are known:

The electric conductivity is due only to the dissociated molecules. Let the velocity of wandering of the ions, of $H^{\cdot}$ be V, of the ion $CHCl_2'COO$ be V_1, of the ion $C_6H_4(NO_2')CO_2$ be V_2, then $\alpha_1\Delta_1'(v + v_1) + \alpha_2\Delta_2'(v + v_2) =$ electric conductivity of the mixture observed; while $\alpha_1(v + v_1) + \alpha_2(v + v_2) =$ (electric conductivity of mixture)$_\infty$ = (electric conductivity of $CH.Cl_2COOK)_\infty$ + (electric conductivity $C_6H_4(NO_2)CO_2H)_\infty$; therefore:

$$\frac{\alpha_1 \Delta_1'(v+v_1)+\alpha_2\Delta_2'(v+v_2)}{\alpha_1(v+v_1)+\alpha_2(v+v_2)} = \frac{\text{elect. con. of the mixture observed}}{\text{elect. cond. of } (CH.Cl_2COOK)_\infty + \text{elect. cond. of } (C_6H_4NO_2CO_2H)_\infty} \quad (6)$$

Equations (4) and (6) enable us to calculate the values of Δ_1' and Δ_2' from the electric conductivity of the mixture, as before from the freezing point depressions, if the conductivity of the mixture and the velocity of wandering of ions of each substance are separately known.

As may be seen, the degree of dissociation of each part of a mixture of two electrolytes can be determined from a single observation, be it of the molecular depression or of the electric conductivity of the mixture, just as a single observation suffices to show the degree of dissociation of a single electrolyte.

I will now describe the more simple may, in which I conducted the experiments in order to be able to experimentally test the above relations by means of freezing points. From the equation $\Delta_1^2\alpha_1 = K(1-\Delta_1)$, (2) it follows: firstly, the given substance must follow Ostwald's law of dilution, then the greater K is, the greater is Δ_1; secondly, if α_1 be changed, the value of Δ_1 changes very little if $1-\Delta_1$ is very small, and considerably if $1-\Delta_1$ is sufficiently great. I chose, because of this, for the experimental proof *o*-nitro-benzoic ordichloracetic acid, and HNO_3 or HCl. The *o*-nitrobenzoic and dichloracetic acids on the one hand prove to follow Ostwald's law of dilution (see tables above, on the other hand they change their values of dissociation considerably with dilution (see above), and the same will evidently happen if common ions are introduced, i. e., in case they exert a reductive influence upon the degree of dissociation for the same reason (action of mass). Again HNO_3 or HCl change their degree of dissociation but very little with dilution, these acids being already almost completety dissociated in dilute solutions, consequently their degree of dissociation remains nearly the same when the ions of dichloracetic or *o*-nitrobenzoic acid are present or not. This simplifies the problem considerably, diminishes the sources of experimental errors and makes the calculations more secure.

The equations obtained with the variation of the concentrations of both electrolytes become thus:

$$\left.\begin{array}{llll} \Delta'(\Delta'\alpha_1+\Delta_2'\alpha_2) = (1-\Delta').K & \text{instead of} & \Delta'(\Delta'\alpha_1+\Delta_3'\alpha_2) = (1-\Delta').K \\ \Delta''(\Delta''\alpha_1+\Delta_2''2.\alpha_2) = (1-\Delta'').K & \text{,,} & \text{,,} \ \Delta''(\Delta''\alpha_1+\Delta_4''.2\alpha_2) = (1-\Delta'').K \\ \Delta'''(\Delta'''\alpha_1+\Delta_2'''.3\alpha_2 = (1-\Delta''').K & \text{,,} & \text{,,} \ \Delta'''(\Delta'''\alpha_1+\Delta_5'''.3\alpha_2) = (1-\Delta''').K \\ \text{etc.} & & \text{etc.} \end{array}\right\} (1')$$

i. e. instead of it being necessary for different concentrations of HNO_3 to know the new degrees of dissociation of HNO_3 Δ_3', Δ_4'', Δ_5''' in the presence of the first electrolyte, *o*-nitrobenzoic acid, we only require to know the values Δ_2', Δ_2'', Δ_2''', which belong to the given concentrations of HNO_3 or HCl, when they are alone in solution. As will be seen later on from the calculation of the values $\Delta_3' - \Delta_2'$, $\Delta_4'' - \Delta_2''$, $\Delta_5''' - \Delta_2'''$ the reduction of the degree of dissociation of HNO_3 is very small and may well be neglected. Knowing thus Δ_2', α_1, α_2 and K we obtain Δ' and in a similar manner Δ'', Δ''' etc. for any mixture of the electrolytes. Thus we are able to get for any value of α_1 of the *o*-nitrobenzoic acid the different values Δ', Δ'', Δ''', changing the quantities of the NO_3H introduced (say α_2, $2\alpha_2$, $3\alpha_2$, etc).

When the values of Δ', Δ'', Δ''' of *o*-nitrobenzoic acid are thus calculated, we calculate the small reduction of Δ_2', Δ_2'', Δ_2''' of HNO_3, due to the presence of the $H^{\cdot}$ ions of *o*-nitrobenzoic acid, $\Delta'\alpha_1$, $\Delta''\alpha_1$ and $\Delta'''\alpha_1^{\cdot}$,
using the equations:

$$\left.\begin{aligned} \Delta_{,,}'(\Delta_{,,}'\alpha_2 + \Delta'\alpha_1) &= (1 - \Delta_{,,}').K_2 \\ \Delta_{,,}''(\Delta_{,,}''\alpha_2 + \Delta_{,,}''\alpha_1) &= (1 - \Delta_{,,}'').K_2 \text{ etc.} \end{aligned}\right\} \qquad (2')$$

Δ', α_2, α_1, K_2 being known, we obtain value $\Delta_{,,}'$ and in the same way $\Delta_{,,}''$, $\Delta_{,,}'''$ etc. of HNO_3 with first approximation. $\Delta_{,,}'$, $\Delta_{,,}''$, $\Delta_{,,}'''$ can now be put in the equations (1′) instead of Δ_2', Δ_2'', Δ_2''' and the values of Δ', Δ'', Δ''' for *o*-nitrobenzoic acid obtained with the second approximation which can again be used for getting the values of the Δ of HNO_3, with the second approximation etc. Thus we can obtain the actual degrees of dissociation with any desired degree of accuracy. It was found however that the great degree of dissociation of HNO_3 simplifies the mode of calculation extremely well, the second approximation improving already but very little on the first. This is the more satisfactary to us, since the values of K_2 must le taken different for each concentration, owing to the fact that substances which are almost completely dissociation are not suitable for obtaining a constant from the law of dilution.

To further reduce the errors connected with the determination of the Δ's and K_1, K_2 as much as possible, *o*-nitrobenzoic acid and nitric acid were first investigated when alone in solution; their values of Δ for different values of α and their K_1, K_2 thus having been directly obtained and used for the equations. These direct observations enable us to calculate the freezing point depressions, which we ought to obtain whith the mixture, if there were no reduction in the degree of dissoci-

Table 8.

α (corr.)	Δ	$1-\Delta$	Δ^2	$\frac{\Delta^2 . \alpha}{1-\Delta} = k$
		Hydrochloric acid. $^1/_{1000}{}^0$ therm. Scale.		
0·01604	95·6 (95·9)	4·6 (4·1)	9139 (9196)	3186 (3597)
0·02971	93·4 (93·6)	6·6 (6·4)	8723 (8760)	3926 (4067)
0·04839	92·5	7·5	8556	552
		Nitric acid HNO_3. $^1/_{1000}{}^0$ therm. Scale.		
0·01108	98·2	2·8	9644	38·16
0·02191	95·5 (95·2)	4·5 (4·8)	9170	44·4
0·03963	93·5	6·5	8743	48·65
		Nitric acid HNO_3. $^1/_{1000}{}^0$ therm. Scale.		
0·02629	94·8	5·2	8987	45·43
0·02105	95·5	4·5	9120	42·66
0·01690	96·8	3·2	9370	49·48
0·01419	97·5	2·5	9506	53·95
		o-nitrobenzoic acid. $^1/_{1000}{}^0$ therm. Scale.		
0·00510	67·7	—	—	0·71 (see table 3
0·01045	55·2	—	—	
0·01477	51·1	—	—	
0·01751	48·4	—	—	

ation, and on the other hand also to calculate the freezing point depressions, which ought to be obtained with the mixture if such a reduction should take place in accordance with the theory of dissociation.

o-nitrobenzoic acid and dichloracetic acid when alone in solution were given alone in table 1., 2. and 3. From table 2. the values of Δ can be obtained for any other values of α corrected by interpolation, and the value of Δ then determines the value of K, as in table 3.

The observations made with HNO_3 and HCl are given in table 4. From 6. table 7. is deduced, and Arrhenius' Generalisation is illustrated in the case of these two acids. This table gives us the values Δ for any other values α corr.

Table 8. gives the values of K corresponding to the given α (corr.) as they follow from the values of Δ.

Table 9. gives the observations with o-nitrobenzoic acid and nitric acid.

Table 10. is deduced from 9. and here are:

α = the number of gram. mol. HNO_3 dissolved per litre.

α_1 = the number of gram. mol. o-nitrobenzoic acid dissolved per litre.

a = the total depression of HNO_3 and o-nitrobenzoic acid observed.

Table 9.

a HNO_3	a, *o*-nitrobenz.	γ	δ	ε	φ	b	c	c'	k
Nitric acid and *o*-nitrobenzoic acid. $^1/_{1000}{}^0$ therm. Scale.									
0	—	0·3623 (4)	8	0·3623—0·3623 (4)	10	—	— 2·1	21	752·8
0·03096	—	0·2504 (5)	8	0·2504—0·2504 (5)	10	0·768	— 2·1	21	752·2
0·02602	0·005048	0·2540	10	0·2540	10	0·828	— 2·1 to — 2·2	21·2	751·8
0·02084	0·01035	0·2606	7	0·2604 (5)—0·2607	10	0·801 (0)	— 2·1	21·0	752·1
0·01669	0·01459	0·2649 (50)	7	0·2649 (50)-0·2650	10	0·983	— 2·1	20·6	752·4
0·01403	0·017305	0·2674	10	0·2674	10	0·915	— 2·1 to — 2·2	20·6	752·7
Nitric acid and *o*-nitrobenzoic acid. $^1/_{100}{}^0$ therm. Scale.									
0	—	4·2686	7	4·268—4·268 (9)	10	—	— 2·1	21·0	752·3
0·03096	—	4·158	7	4·158	10	0·768	— 2·1	21·0	752·2
0·02602	0·005048	4·163	9	4·163—4·163 (2)	10	0·828	— 2·1 to — 2·2	21·2	751·8
0·02084	0·01035	4·1685	6	4·169 (8)	10	0·801 (0)	— 2·1	21·0	752·1
0·01669	0·01459	4·173	6	4·173	10	0·983	— 2·1	20·6	752·4
0·01403	0·017305	4·175	8	4·175—4·175 (4)	10	0·915	— 2·1 to — 2·2	20·6	752·7

$k_1 - k_2$ = is the change of barometer pressure in mm.

a (corr.) = is the total depression of HNO_3 and *o*-nitrobenzoic acid obtained from a when the correction for $k_1 - k_2$ is applied (0·003° for 1 mm, for my 0·001° therm. and 0·00015° for 1 mm, for my 0·01° therm.).

b = the number of degrees of overcooling, read on the 0·01° therm.

c = the amount of solvent which separates as ice.

d = the factor by which the number of molecules given under a and a_1 must be multiplied in order to obtain a (corr.) and a_1 (corr.).

a (corr.) and a_1 (corr.) = the concentration of the solution of HNO_3 and *o*-nitrobenzoic acid after the separation of ice.

a_1 (calc.) = partial depressions of HNO_3 corresponding to a (corr.), if HNO_3 were alone in solution; is interpolated from table 7.

a_2 (calc.) = partial depression of *o*-nitrobenzoic acid corresponding to a_1 (corr.), if *o*-nitrobenzoic acid were alone in solution; is interpolated from table 1.

a_1 (calc.) + a_2 (calc.) = the depression of HNO_3 and *o*-nitrobenzoic acid, if no reduction of dissociation were to take place.

Table

HNO_3 a	o-nitro-benzoic acid a_1	Observed Depression of HNO_3 + o-nitrobenzoic acid a	$k_1 - k_2$	Depression of HNO_3 + o-nitrobenzoic acid a (corr.)	b	c	d	HNO_3 a (corr.)
				Nitric acid and o-nitrobenzoic				
0·03096	—	0·1119 observed	— 0·6	0·1117	0·768	0·90	100 : 99·04	0·03134
0·02602	0·005048	0·1083 (4)	— 1·0	0·1080 (1)	0·828	1·04	100 : 98·96	0·02629
0·02084	0·01035	0·1017	— 0·7	0·1015	0·801 (0)	1·00	100 : 99·0	0·02105
0·01669	0·01459	0·0974	— 0·4	0·0973	0·983	1·23	100 : 98·77	0·01690
0·01403	0·017305	0·0949 (0)	— 0·1	0·0949 (0)	0·915	1·14	100 : 98·86	0·01419
				Nitric acid and o-nitrobenzoic				
0·03096	—	0·1106	— 0·6	0·1105	—	—	—	—
0·02602	0·005048	0·1056	— 1·0	0·1055	—	—	—	—
0·02084	0·01035	0·1001	— 0·7	0·1000	—	—	—	—
0·01669	0·01459	0·0956	— 0·4	0·0956	—	—	—	—
0·01403	0·017305	0·0936	— 0·1	0·0936	—	—	—	—

(a_1)(calc.) = the depression of HNO_3 corresponding to a (corr.), if a reduction of dissociation, according to the theory, takes place

$$= a_1 \frac{1 + \Delta \text{ (degree of dissociation of } HNO_3 \text{ in presence of the } H^{\cdot} \text{ ions of } o\text{-nitrobenzoic acid)}}{1 + \Delta_1 \text{ (degree of dissociation when } HNO_3 \text{ is alone in solution)}}.$$

(a_2)(calc.) = the depression of o-nitrobenzoic acid, corresponding to a_1 (corr.) if a reduction of dissociation takes place according to the

$$\text{theory} = a_2 \frac{1 + \Delta \text{ (degree of dissociation of } o\text{-nitrobenzoic acid in the presence of } H^{\cdot} \text{ ions of } HNO_3)}{1 + \Delta_1 \text{ (degree of dissociation of } o\text{-nitrobenzoic acid, if alone in the solution)}}.$$

(a_1)(calc.) + (a_2)(calc.) = the total depression to be expected according to the theory of dissociation.

The results obtained show that the agreement between the actually found depression of the mixture of HNO_3 o-nitrobenzoic acid, given under a (corr.) very well agree with the calculated values $(a_1) + (a_2)$, in accordance with the theory of dissociation, and do not agree with the calculated values of $a_1 + a_2$, giving the depressions, if no reduction in the degree of dissociation should take place. The differences between $a_1 + a_2$ (calc.) and a (corr.) are much too great (0·003 68°, 0·005 79°,

10.

o-nitro-benzoic acid a_1 (corr.)	a_1 (calc.) partial depression of HNO_3 if alone in solution	a_2 (calc.) partial depression of *o*-nitrobenz. acid if alone in solution	calcul. $a_1 + a_2$	partial depression of HNO_3 (a_1) (calc.)	partial depression of *o*-nitrobenz. acid (a_2) (calc.)	calcul. $(a_1)+(a_2)$	degree of dissoc of *o*-nitrobenz. acid in the presence of HNO_3 $\Delta_,$	degree of dissoc. of HNO_3 in the presence of *o*-nitrobenz. acid $\Delta_{,,}$
acid. $^1/_{1000}{}^0$ therm. Scale.								
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0·00510	0·09578	0·01590	**0·11168**	0·09564	0·01151	**0·1072**	0·2137 instead of 0·577	0·9453 instead of 0·9480
0·01045	0·07696	0·03033	**0·10729**	0·07648	0·02422	**0·1007**	0·2392 instead of 0·552	0·9429 instead of 0·955
0·01477	0·06220	0·04173	**0·10393**	0·06190	0·03469	**0·0966**	0·2559 instead of 0·551	0·9526 instead of 0·968
0·01751	0·05243	0·04859	**0·10102**	0·05199	0·04175	**0·0938**	0·2752 instead of 0·511	0·9585 instead of 0·975
acid. $^1/_{100}{}^0$ therm. Scale.								
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—

0·00663°, 0·0061°) and there is not the remotest possibility that such differences could possibly be attributed to the errors of the method; on the other hand the agreement between $(a_1) + (a_2)$ and a (corr.) is under the circumstances a very good one.

In the same table 10. are given:

$\Delta_1 =$ the degree of dissociation of *o*-nitrobenzoic acid in the presence of the common ions $H^{\cdot}$ of nitric acid (corresponding to a_1 corr.), actually obtained compared with the degree of dissociation which would have been obtained if *o*-nitrobenzoic acid were alone in solution; (calculated as below). The reduction of the degree of dissociation amounts to 43·14%, 49·93%, 56·65% and 68·44% (see table 11.).

$\Delta_{,,} =$ the degree of dissociation of nitric acid in the presence of the common ions $H^{\cdot}$ of *o*-nitrobenzoic acid corresponding to a (corr.) compared with Δ_2, the degree of dissociation of HNO_3 if it were alone in solution (calculated as below). The reduction of the degree of dissociation of HNO_3 is very small: 0·27%, 0·27%, 1·11% and 0·98%.

The degrees of dissociation Δ_1 of *o*-nitrobenzoic acid in the presence of common ions $H^{\cdot}$ of HNO_3 were calculated from the

equation $$\Delta_1(\Delta_1 a_1 + \Delta_2 a_2) = (1 - \Delta_1) K.$$

$$\Delta_1 = \frac{-(\Delta_2 a_2 + K) + \sqrt{(\Delta_2 a_2 + K)^2 + 4 a_1 K}}{2 a_1} \quad (A) \text{ where.}$$

Δ_1 = the unknow degree of dissociation of o-nitrobenzoic acid in the presence of common ions $H^{\cdot}$ of HNO_3.

Δ_2 = the degree of dissociation of HNO_3 when it is alone in solution corresponding to a_2.

a_1 = the a_1 (corr.) i. e. the number of mols. of *o*-nitrobenzoic acid in solution.

a_2 = the a (corr.) i. e. the number of mols. of HNO_3 in solution.

k = the constant of *o*-nitrobenzoic acid $= \frac{\Delta^2 a \text{ (corr.)}}{1 - \Delta}$, is obtained by interpolating the values of Δ of *o*-nitrobenzoic acid from table 2. for the a_1 (corr.), when the acid is alone in solution.

Table 11.

Calculation of the reduction of dissociation of o-nitrobenzoic acid. $^1/_{1000}{}^0$ therm. Scale.

1. $$\Delta = \frac{-(0{\cdot}02629 \times 0{\cdot}948 + 0{\cdot}0071) + \sqrt{(0{\cdot}02629 \times 0{\cdot}948 + 0{\cdot}0071)^2 + 4 \times 0{\cdot}0071 \times 0{\cdot}0051}}{2 \times 0{\cdot}00510} = 0{\cdot}2137$$

$\Delta = 0{\cdot}2137$ instead of $0{\cdot}677$; the reduction $= 68{\cdot}44\ \%$.

2. $$\Delta = \frac{-(0{\cdot}02105 \times 0{\cdot}955 + 0{\cdot}0071 + \sqrt{(0{\cdot}02105 \times 0{\cdot}955 + 0{\cdot}0071)^2 + 4 \times 0{\cdot}0071 \times 0{\cdot}01045}}{2 \times 0{\cdot}01045} = 0{\cdot}2392$$

$\Delta = 0{\cdot}2392$ instead of $0{\cdot}552$; the reduction $= 56{\cdot}65\ \%$.

3. $$\Delta = \frac{-(0{\cdot}01690 \times 0{\cdot}968 + 0{\cdot}0071 + \sqrt{(0{\cdot}01690 \times 0{\cdot}968 + 0{\cdot}0071)^2 + 4 \times 0{\cdot}0071 \times 0{\cdot}01477}}{2 \times 0{\cdot}01477} = 0{\cdot}2559$$

$\Delta = 0{\cdot}2559$ instead of $0{\cdot}511$, the reduction $= 49{\cdot}93\ \%$

4. $$\Delta = \frac{-(0{\cdot}01419 \times 0{\cdot}976 + 0{\cdot}0071) + \sqrt{(0{\cdot}01419 \times 0{\cdot}976 + 0{\cdot}0071)^2 + 4 \times 0{\cdot}0071 \times 0{\cdot}01751}}{2 \times 0{\cdot}01751} = 0{\cdot}2752$$

$\Delta = 0{\cdot}2752$ instead of $0{\cdot}484$, the reduction $= 43{\cdot}14\ \%$.

Calculation of the reduction of dissociation of nitric acid. $^1/_{1000}{}^0$ therm. Scale.

1. $$\Delta = \frac{-(0{\cdot}00510 \times 0{\cdot}2137 + 0{\cdot}4543) + \sqrt{(0{\cdot}00510 \times 0{\cdot}2137 + 0{\cdot}4543)^2 + 4 \times 0{\cdot}4543 \times 0{\cdot}02629}}{2 \times 0{\cdot}02629} = 0{\cdot}9453$$

$\Delta = 0{\cdot}9453$ instead of $0{\cdot}9480$, the reduction $= 0{\cdot}27\ \%$.

2. $$\Delta = \frac{-(0{\cdot}01045 \times 0{\cdot}552 + 0{\cdot}4266) + \sqrt{0{\cdot}01045 \times 0{\cdot}552 + 0{\cdot}4266)^2 + 4 \times 0{\cdot}4266 \times 0{\cdot}02105}}{2 \times 0{\cdot}02105} = 0{\cdot}9429$$

$\Delta = 0{\cdot}9429$ instead of $0{\cdot}955$, the reduction $= 0{\cdot}27\ \%$.

3. $$\Delta = \frac{-(0{\cdot}01477 \times 0{\cdot}511 + 0{\cdot}4948) + \sqrt{(0{\cdot}01477 \times 0{\cdot}511 + 0{\cdot}4948)^2 + 4 \times 0{\cdot}4948 \times 0{\cdot}01690}}{2 \times 0{\cdot}01690} = 0{\cdot}9572$$

$\Delta = 0{\cdot}9572$ instead of $0{\cdot}9680$, the reduction $= 1{\cdot}11\ \%$.

4. $$\Delta = \frac{-(0{\cdot}0175 \times 0{\cdot}484 + 0{\cdot}5395) + \sqrt{(0{\cdot}0175 \times 0{\cdot}484 + 0{\cdot}5395)^2 + 4 \times 0{\cdot}5395 \times 0{\cdot}01419}}{2 \times 0{\cdot}01419} = 0{\cdot}9585$$

$\Delta = 0{\cdot}9585$ instead of $0{\cdot}9680$, the reduction $= 0{\cdot}98\ \%$.

Here we assumed that Δ_2, the degree of dissociation of HNO_3, is in the presence of *o*-nitrobenzoic acid the same as if HNO_3 were alone in solution. This was justified by the simultaneous calculation of the reduction of the degree of oissociation of HNO_3 given in table 11. for which the same equation (A) was used with that difference only that Δ_2 was no longer the degree of dissociation of *o*-nitrobenzoic acid when it is alone in solution but in the presence of $H^{\cdot}$ ions of HNO_3 as given in table 11.

Further calculation showed as mentioned already that to replace the values of Δ_2 of HNO_3 in (A) by the values of $\Delta_{''}$ obtained in tables 11. or 10., in order to calculate the degree of dissociation of *o*-nitrobenzoic acid with the second approximation was now of little use, and still less was it of use to calculate the Δ for HNO_3 using the Δ'_3 of *o*-nitrobenzoic acid received after the second approximation. The principle of gradual approximation to the actual values of the Δ'_3 must evidently be carried on only to such an extent that any further agproximation should change the values of the Δ'_3 only so much as to fall into the limits of the experimental error of the method.

Davy Faraday Laboratory of the Royal Institution London.
20. Januar 1903.

On the Electrical Conductivity of Solutions in Sulphocyanates and Mustard Oils.

By

Louis Kahlenberg.

In this investigation methyl, ethyl, and amyl sulphocyanates and ethyl- and allyl mustard oils were used as solvents. These substances were of Schuchardt's manufacture. They were dried over fused calcium chloride and redistilled, their boiling points being found to be as follows: methyl sulphocyanate, 132·9° at 757·2 mm; ethyl sulphocyanate, 141·5°—143·0° at 738 mm; amyl sulphocyanate, 193·5°—195·0° at 739·5 mm; ethyl mustard oil, 131·2° at 733·3 mm; allyl mustard oil, 150·0° at 737·8 mm.

Preliminary tests showed that the solubility of many of the ordinary salts in these solvents is very much restricted. Thus it was found that the salts of the following formulae are practically insoluble in the sulphocyanates: KCl, $NaCl$, $NaBr$, KJ, KNO_3, $NaNO_3$, K_2SO_4, K_2CrO_4, NH_4Cl, $Ba(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $PbBr_2$, PbJ_2, $AgCl$, $AgCN$, Ag_2SO_4, $CoCl_2$, $SnCl_2$, $CdCl_2$, CdJ_2, $CuCN$. Some of these salts increased the conductivity of the solvents noticeably; this was true particularly in the case of KJ, CdJ_2, $CoCl_2$; yet the solubility even in these instances was so slight that quantitative measurements of the electrical conductivity of the solutions were not undertaken. It was found that silver nitrate, ferric chloride, mercuric chloride, trichloracetic acid and trichlorlactic acid are soluble in the sulphocyanates. Tartaric acid, however, was found to be insoluble. Ferric chloride and trichloracetic acid were also found to be soluble in the mustard oils; but silver nitrate and mercuric chloride decomposed these solvents, forming precipitates. Quantitative measurements of the electrical conductivity of solutions in the solvents under consideration were therefore restricted to those given in the tables below.

The measurements of electrical conductivity of the solutions were made by means of the well known method of Kohlrausch, a glass stoppered resistance cell previously described[1]) being employed. All determinations were made at 25° C. In calibrating the resistance cell a

[1]) Kahlenberg and Schlundt, Journ. Phys. Chem. **6**, 447 (1902); and Kahlenberg and Ruhoff, ibid. **7**, 254 (1903).

$^1/_{50}$ normal potassium chloride solution was used, the specific conductivity of which was taken to be 0·002768 reciprocal ohms at 25° C.

The pure solvents were found to have the following specific conductivities, the results being given in reciprocal ohms: methylsulphocyanate, $7{\cdot}38 \times 10^{-6}$; ethyl sulphocyanate, $4{\cdot}8 \times 10^{-6}$; amylsulphocyanate, $1{\cdot}47 \times 10^{-5}$; ethyl mustard oil, less than $3{\cdot}63 \times 10^{-7}$; allyl mustard oil, less than $4{\cdot}3 \times 10^{-8}$.

In tables 1 to 12, which now follow, *V* indicates the volume in litres in which one gram-molecule of dissolved substance is contained, and *Λ* the molecular conductivity expressed in reciprocal ohms. As already stated, all measurements were made at 25° C. In computing the values of *Λ*, the conductivity of the solvent has not been subtracted. Any one desiring to deduct the conductivity of the pure solvent, will find all necessary data for that purpose here given.

Table 1.

Ferric chloride ($FeCl_3$) in methyl sulphocyanate.

V	Λ
2·321	27·20
4·075	32·43
18·15	39·63
24·68	42·52

Table 2.

Silver nitrate ($AgNO_3$) in methyl sulphocyanate.

V	Λ
3·327	15·73
21·27	29·98
53·67	39·92

Table 3.

Trichloracetic acid (CCl_3COOH) in methyl sulphocyanate.

V	Λ
0·9462	0·132
2·488	0·190
22·975	0·653

Table 4.

Ferric chloride ($FeCl_3$) in ethyl sulphocyanate.

V	Λ
1·1146	15·96
3·042	24·95
3·851	27·07
6·470	30·23
8·865	32·44
10·107	32·95
23·19	38·24
50·37	42·43

Table 5.

Silver nitrate ($AgNO_3$) in ethyl sulphocyanate.

V	Λ
17·95	7·62
49·32	10·11
90·53	11·99
266·1	37·41

Table 6.

Mercuric chloride ($HgCl_2$) in ethyl sulphocyanate.

V	Λ
1·198	0·155
3·538	0·264
6·462	0·356
11·60	0·480
24·73	0·872
77·31	1·515

Table 7.

Trichloracetic acid (CCl_3COOH) in ethyl sulphocyanate.

V	Λ
0·798	0·075
2·599	0·108
15·15	0·446

Table 8.

Ferric chloride ($FeCl_3$) in amyl sulphocyanate.

V	Λ
2·935	8·32
5·311	10·36
9·667	11·60
15·77	13·06
193·5	23·52

Table 9.

Trichloracetic acid (CCl_3COOH) in amyl sulphocyanate.

V	Λ
1·130	0·157
1·944	0·247
5·438	0·507
35·60	2·632

Table 10.

Ferric chloride ($FeCl_3$) in ethyl mustard oil.

V	Λ
3·039	10·68
6·793	12·18
26·10	11·59

Table 11.

Trichloracetic acid (CCl_3COOH) in ethyl mustard oil.

V	Λ
1·0059	0·031
8·702	0·056

Table 12.

Trichloracetic acid (CCl_3COOH) in allyl mustard oil.

V	Λ
1·0124	0·00018
2·132	0·00038
42·08	0·00183

Comparison of tables 1, 4, 8 and 10 shows that ferric chloride conducts best in methyl sulphocyanate, though the conductivity in ethyl sulphocyanate is nearly as good; the solutions in amyl sulphocyanate, however, are materially poorer conductors, being more nearly like those in ethyl mustard oil.

Tables 2 and 5 show that silver nitrate conducts better in methyl sulphocyanate than in ethyl sulphocyanate. The strong solutions soon turn dark indicating that decomposition of a radical character takes place. Such decomposition occurred more readily in amyl sulphocyanate and in the mustard oils, for which reason no attempts were made to measure the conductivity of silver nitrate in these solvents.

Trichloracetic acid conducts better in methyl sulphocyanate (Table 3) than in ethyl sulphocyanate (Table 7). One would naturally expect the solutions in amyl sulphocyanate (Table 9) to conduct less than those in ethyl sulphocyanate (Table 7). The values in Table 9 are higher than those in Table 7 for corresponding dilutions; this is probably due to the fact that the amyl sulphocyanate was not of as high a degree of purity as the other sulphocyanates, which would be indicated by the relatively high conductivity possessed by the amyl sulphocyanate taken alone[1]). The conductivity of trichloracetic acid in ethyl mustard oil (Table 11) is quite low though it is much lower still in allyl mustard oil (Table 12).

The conductivity of ferric chloride in sulphocyanates and mustard oils is very much lower than in aqueous[2]) solutions, or solutions in liquid hydrocyanic acid[3]), being more nearly of the same order of magnitude as the conductivity in methyl and ethyl alcohols[4]).

---

[1]) Compare conductivities of the pure solvents given above.

[2]) Compare Goodwin, This Zeitschr. **21,** 3 (1896).

[3]) Compare Kahlenberg and Schlundt, Journ. Phys. Chem. **6,** 447 (1902).

[4]) Compare Kahlenberg and Lincoln, Journ. Phys. Chem. **3,** 26 (1899).

The conductivity of silver nitrate in methyl and ethyl sulphocyanates is much lower than that in aqueous solutions; though the conductivity in methyl sulphocyanate exceeds that in liquid hydrocyanic acid[1]).

Mercuric chloride dissolved in ethyl sulphocyanate also has a lower conductivity than in aqueous solutions of corresponding strength (compare table 6 above).

Perhaps the most striking results given above are those of the extremely low conductivity of trichloracetic acid in the sulphocyanates and especially in the mustard oils[2]). It is well known that in aqueous solutions this acid has a very high conductivity. However, it has been shown recently that in liquid hydrocyanic acid trichloracetic acid is also an extremely poor conductor[3]). Experiment showed that solutions of trichloracetic acid containing about one gram-molecule per litre in methyl, ethyl or amyl sulphocyanates or in ethyl or allyl mustard oils, rapidly attacked metallic magnesium and also dry carbonate of sodium or potassium. On the other hand, such solutions do not decompose calcium carbonate or attack metallic zinc; even when the latter is in contact with platinum. Now the specific conductivity of a normal solution of trichloracetic acid in allyl mustard oil is less than $1{\cdot}8 \times 10^{-7}$ reciprocal ohms, which is below that observed for the purest water ever prepared in contact with air[4]), and yet this solution of trichloracetic acid rapidly attacks magnesium and the carbonates of sodium and potassium.

It is of interest in connection with this investigation to know the dielectric constants of the solvents under consideration. These constants have recently been determined in this laboratory by Mr. Harold E. Eggers[5]) who used the method of Drude and obtained the following results:

---

[1]) Kahlenberg and Schlundt, loc. cit.

[2]) Trichlorlactic acid also has a very low conductivity in these solvents, of which fact the writer assured himself, though quantitative measurements were not made.

[3]) Kahlenberg and Schlundt, loc. cit.

[4]) F. Kohlrausch (This Zeitschr. **42**, 194 [1902]) recently found that a sample of water which he had prepared in contact with air had a conductivity of less than $0{\cdot}3 \, . \, 10^{-6}$.

[5]) The investigation of Mr. Eggers, from which the above figures are taken, was completed last June. It contains a long list of dielectric constants not hitherto determined. Mr. Eggers paper will shortly appear in the Journal of Physical Chemistry.

	Dielectric constant	Temp.
Methyl sulphocyanate	33·3	15·5°
Ethyl sulphocyanate	31·2	11·5
Amyl sulphocyanate	17·1	19·5
Ethyl mustard oil	22·0	15·0
Allyl mustard oil	17·3	17·6

Methyl and ethyl sulphocyanates then have dielectric constants that are nearly the same and of the order of that of methyl alcohol. As the conductivity of ferric chloride in these solvents is also of the same order of magnitude as that in methyl alcohol, it would seem that we have here an interesting confirmation of the Nernst-Thomson rule. It should be borne in mind, however, that trichloracetic acid in these sulphocyanates shows a conductivity of the same order of magnitude as that of solutions of trichloracetic acid in liquid hydrocyanic acid, which has a dielectric constant of 95[1]). Thus we have here also a most striking exception to the Nernst-Thomson rule. Again silver nitrate conducts better in methyl sulphocyanate than in liquid hydrocyanic acid in spite of the fact that the former solvent has a dielectric constant only about one-third that of the latter. The fact that ferric chloride and trichloracetic acid conduct better in ethyl sulphocyanate than in ethyl mustard oil is in harmony with the Nernst-Thomson rule.

The investigation of solutions in sulphocyanates and mustard oils will be continued in this laboratory. It is contemplated in particular to attempt measurements of the dielectric constant of thiocyanic acid and of the conductivity of solutions in that solvent.

In conclusion I desire to thank Mr. F. L. Shinn for the assistance he has rendered me in some of the experiments of this investigation.

[1]) Schlundt, Journ. Phys. Chem. 5, 191 (1901).

Laboratory of Physical Chemistry, University of Wisconsin,
Madison, July 1903.

Über den Dampfdruck der festen Lösungen.

Von

A. Speranski.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Moskau.)

(Mit 1 Figur im Text.)

Als Grundlage zur Lehre über die festen Lösungen dient die von van 't Hoff gemachte Voraussetzung, dass in einer isomorphen Mischung der Dampfdruck kleiner als der der Komponenten sei. Hiervon ausgehend, gab van 't Hoff die Erklärung der anormal kleinen Gefrierpunktserniedrigungen, welche in vielen Fällen beobachtet wurden, und zeigte die Möglichkeit, das Molekulargewicht der festen Körper zu bestimmen. Als Beweis, dass die in Betreff des Dampfdruckes gemachte Voraussetzung richtig sei, wurde eine von v. Hauer gemachte Beobachtung angesehen, nämlich, dass die isomorphen Mischungen der Salze, welche Kristallwasser enthalten, schwerer verwittern als die reinen Salze.

Später bestimmte Hollmann[1]) den Dampfdruck der isomorphen Mischungen einiger Sulfate und bewies, dass die von van 't Hoff gemachte Voraussetzung ganz richtig sei. Aber Hollmann untersuchte einen komplizierten Fall der festen Lösung, weil beide Salze, welche in die isomorphe Mischung eintraten, einen beträchtlichen Dampfdruck entwickeln.

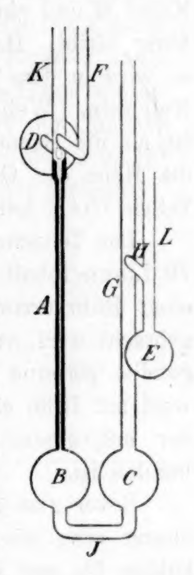
Daher schien mir der Fall der Untersuchung wert, wobei nur einer der Bestandteile, welche in die feste Lösung eintraten, einen beträchtlichen Dampfdruck entwickelt. Einen solchen Fall haben wir in einer Mischung von Naphtalin mit β-Naphtol. Naphtalin besitzt gemäss der Bestimmung Allens[2]) einen Dampfdruck, welcher bei 80° 7·4 mm Quecksilber erreicht. Der Dampfdruck des β-Naphtols ist, wie weiter gezeigt wird (Tabelle 3), sehr klein.

Um die kleinen Drucke zu bestimmen, kann man das Quecksilbermanometer nicht gebrauchen. Darum habe ich das Tensimeter von Bremer-Frowein benutzt, aber es sehr verändert, weil ich durchaus erzielen

[1]) Diese Zeitschr. **37**, 193 (1901).
[2]) Journ. of the Chem. Soc. Trans. **77**, I, 412 (1900).

musste, dass die Dämpfe des Naphtalins nicht mit dem Paraffinöl, das als Manometerflüssigkeit diente, in Berührung kämen. Als ich meine Arbeit begann, hoffte ich nicht, gute Zahlenresultate zu erlangen wegen der grossen Kompliziertheit des Apparats und der mit ihr verbundenen Korrekturen in den Berechnungen der Druckgrösse. Als ich aber die sich anhäufenden Zahlen zusammenstellte, ersah ich, dass das Resultat viel besser sei, als ich erwartete.

Mein Tensimeter ist folgendermassen hergestellt (siehe Figur): Eine Röhre *A* mit dicken Wänden, 25 cm lang, mit einem innern Durchmesser von ungefähr 1·5—2 mm, ist an der einen Seite mit der Kugel *B*, an der andern mit der Röhre *K*, woran die Kugel *D* und die Röhre *F* angelötet sind, verbunden; die Kugel *B* steht mit einer ebensolchen Kugel *C*, welche mit einem kleinen Kolben *E* mittels der Röhren *G* und *H* verbunden ist, in Verbindung. Die Kugeln *B*, *C* und *D* haben im Durchmesser 50—55 mm.



Die Bestimmung des Druckes wird mit mit diesem Apparat folgendermassen gemacht: In den Kolben *E* wird der Stoff, den man untersuchen will, eingebracht, und durch die Röhre *G* werden die Kugeln *B* und *C* bis zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt. Dann legt man den Apparat wagerecht, so dass die Kugel *D* nach unten und der Kolben *E* nach oben kommt. Das Quecksilber sammelt sich in den Kugeln *B* und *C*; die sie verbindende Röhre *J* wird dann Luft enthalten. Mit Hilfe eines Trichters mit langer gebogener Spitze, welche man durch die Röhre *K* hineinführt, wird in die Kugel *D* Paraffinöl hineingegossen. Dann wird die Röhre *K* mit Filtrierpapier getrocknet, und die Röhren *G*, *K* und *L* werden zugelötet. Damit das Paraffinöl, welches an den Wänden der Röhre *K* blieb, nicht durch Verdampfen in den Apparat hineinkomme, sauge ich, indem ich *K* anwärme, Luft durch, so dass sie durch die Röhre *F* hinein- und durch *K* hinausgeht. Nachdem die Röhren *K*, *G* und *L* zugelötet sind, verbinde ich *F* durch Gummischlauch mit einer Quecksilberwasserluftpumpe und evakuiere. Ich bedecke von oben die Kugeln *B* und *C* mit Asbestpappe und bringe, indem ich sehr vorsichtig die Kugeln anwärme, das Quecksilber ins Sieden; dann erwärme ich das Paraffinöl fast zum Sieden und entferne dadurch die Luft. Indem ich das Paraffinöl erwärme, passe ich auf, dass es nicht in Röhre *A* hineinkommt. Ich lasse den Apparat abkühlen

und löte *F* zu. Dann lasse ich den Apparat einige Stunden liegen, damit die Luft, welche darin bleibt, sich gleichmässig verbreitet, und stelle ihn darauf senkrecht. Sodann füllt das Quecksilber die Verbindungsröhre *J* zwischen den Kugeln *B* und *C* und diese Kugeln bis zur Hälfte und bildet eine Sperre, welche die Dämpfe des Stoffes, der sich in dem Kolben *E* befindet, vom Paraffinöl abtrennt; dann lasse ich, indem ich das Tensimeter neige, das Paraffinöl aus der Kugel *D* in die Kugel *B* fliessen. Man nimmt so viel Öl, dass, nachdem es die Kugel *B* und einen Teil der Röhre *A* füllt, in der Kugel *D* ein wenig übrig bleibt. Da das Paraffinöl die Dämpfe des Naphtalins absorbiert, so wird in dem Teile *BAD* der Dampfdruck des Naphtalins fast gleich Null sein. Weil die Fläche des Quecksilbers fast tausendmal so gross ist als die Grundfläche der Ölsäule in der Röhre *A*, so verändert sich die Höhe des Quecksilbers bei der Veränderung des Druckes in den Teilen *CGE* fast gar nicht.

Das Tensimeter wird senkrecht in einen grossen Thermostat (von 70 Litern Inhalt) gehängt. Der Thermostat ist mit zwei Fenstern und einer Rührvorrichtung, die durch einen Heissluftmotor in Bewegung gebracht wird, versehen. Hinter der Röhre *A* wird eine in Millimeter geteilte gläserne Skala senkrecht gehängt. Eine konstante Temperatur wird mit Hilfe eines elektromagnetischen Thermoregulators unterhalten, der mit einem mit Toluol und Quecksilber gefüllten Gefässe verbunden ist.

Bevor man die Bestimmung beginnt, wird das Tensimeter im Thermostat etwa bis 80° angewärmt. Nach diesem Anwärmen und Abkühlen bis zur Anfangstemperatur hebt sich das Öl in der Röhre *A* gewöhnlich auf 1—2 mm. Ich erkläre dieses dahin, dass die Luft, welche vom Pulver des Stoffes, der sich im Kolben *E* befindet, absorbiert wurde, bei Erwärmen in den Raum *CGE* eintritt.

Beim Steigen der Temperatur steigt die Flüssigkeit *A* infolge zweier Ursachen: erstens, weil sich der Dampfdruck des Stoffes, der sich im Kolben *E* befindet, vergrössert, zweitens, weil die Flüssigkeiten: Paraffinöl und Quecksilber, sich ausdehnen. Um die Grösse des Steigens, das die zweite Ursache hervorruft, zu bestimmen, messe ich dieselbe beim Anwärmen von 10° bis 30°, als noch der Dampfdruck des Naphtalins sehr klein ist. Nachdem ich aus den dabei erhaltenen Zahlen die Grösse des Steigens pro 1° berechnet habe, gebrauche ich diese Grösse, die ich den Koeffizient des Steigens nennen werde, zum Berechnen der Steighöhe bei höhern Temperaturen. Ich habe, um zu kontrollieren, ob hier wirklich eine so einfache Extrapolation möglich

ist, folgendes Experiment angestellt: Ich füllte meinen Apparat ebenso, wie oben beschrieben ist, aber ich brachte in den Kolben *E* keinen Stoff hinein. Nachdem ich den Koeffizienten des Steigens zwischen 18·4° und 30·4° bestimmt hatte, berechnete ich, dass das Öl bei 65·2° auf 38·2 mm der Skala und bei 85·3° auf 50·1 stehen muss; das Öl stand in der Tat bei 65·2° auf 38 und bei 85·3° auf 49·5 mm. Durch dieses Experiment wird bewiesen, dass der Dampfdruck des Paraffinöls bei den Temperaturen, bis zu denen ich anwärmte, ganz nichtig sei.

Um zu zeigen, wie man aus der in *A* beobachteten Höhe der Flüssigkeit den Dampfdruck bestimmen kann, werde ich ein Beispiel untersuchen. Auf der Tabelle 1 sind in der zweiten Spalte die Temperaturen, in der dritten die Teilungen der Skala, der gegenüber sich der Ölmeniskus befindet, angebracht. Aus den Höhen, die den Temperaturen 23·15° bis 30·45° entsprechen, berechne ich den Koeffizienten des Steigens.

Bestimmung	**Nr. 1**	**und**	**4**	**geben:**	**0·8547**
„	**Nr. 1**	**„**	**3**	**„**	**0·8767**
„	**Nr. 2**	**„**	**4**	**„**	**0·8571**
„	**Nr. 2**	**„**	**5**	**„**	**0·8491**
„	**Nr. 3**	**„**	**5**	**„**	**0·8333**
				Im Mittel:	**0·8541**

Tabelle 1.

Nr.	t	mm	H	P	P_1
1	23·15	5·8	—	—	—
2	25·15	7·5	—	—	—
3	26·8	9·0	—	—	—
4	29·0	10·8	—	—	—
5	30·45	12·0	—	—	—
6	60·05	57·5	20·2	19·3	—
7	65	72·0	30·4	29·0	29·8
8	67·7	83·3	39·3	37·4	37·4
9	70	94·0	48·1	45·6	45·3
10	75	122·0	71·8	67·9	—
11	78·5	147·0	93·9	88·6	89·3
12	80	159·0	104·6	98·6	100·3

Um den Druck, der z. B. der Temperatur 70° entspricht, zu bestimmen, ziehe ich von 70° 30·45° ab und multipliziere den Rest mit 0·8541; dadurch erhalte ich die Grösse des Steigens des Öls über 12 mm (wo das Öl bei 30·45° stand), die durch die höhere Temperatur hervorgerufen wurde. Indem ich das erhaltene Produkt zu 12 mm addiere und die Summe von 94 mm (die Höhe des Ölmeniskus, die 70° entspricht) subtrahiere, bekomme ich 48·1 mm: das ist die Länge der Säule, die dem Dampfdruck des Naphtalins entspricht. Die

so erhaltenen Grössen stehen unter H in der vierten Spalte. Damit sie untereinander verglichen werden können, berechne ich die Länge der Säule für 0°; der Ausdehnungskoeffizient des Paraffinöls ist 0·0007657. Die so erhaltenen Zahlen stehen in der fünften Spalte unter P.

Um verschiedene Versuche untereinander zu vergleichen, ohne immer die Temperatur zu einem und demselben Punkte zu bringen, was ziemlich schwierig ist, beschloss ich, eine Formel der Veränderung des Dampfdrucks des festen Naphtalins bei der Veränderung der Temperatur zu finden. Es ergab sich, dass die Bertrandsche Formel $P = G\left(\frac{T^0 - \lambda}{T^0}\right)^{50}$ hier sehr gut gebraucht werden kann. Ich nahm für Ausgangsgrössen die Druckwerte bei 60·05° und 70° und berechnete für $\lambda = 123{\cdot}9$ und $\lg G = 11{\cdot}38887$. Diese Grössen anwendend, berechnete ich die unter P_1 in der sechsten Spalte stehenden Zahlen.

Ich habe fünf Bestimmungen des Dampfdrucks des Naphtalins in vier verschiedenen Apparaten gemacht. Um nicht die ganze Masse der Zahlen aufzuschreiben, führe ich hier nur die Konstanten λ und $\lg G$ der Bertrandschen Formel und die mit Hilfe dieser Konstanten berechneten Druckgrössen bei 60°, 65°, 70°, 75° und 80° an:

Tabelle 2.

Nr.	λ	lg G	60°	65°	70°	75°	80°
1	122·05	11·19754	19·2	29·4	44·4	65·9	96·5 mm
2	126·4	11·62202	18·0	28·3	43·7	66·3	99·2 „
3	123·5	11·34704	19·2	29·7	45·1	67·5	99·4 „
4	120·0	11·21304	20·2	30·9	46·6	69·1	101·2 „
5	123·9	11·38887	19·2	29·8	45·3	67·9	100·3 „
		Mittel	19·2	29·6	45·0	67·3	99·3 mm
Dampfdruck in mm Quecksilber			1·244	1·918	2·917	4·362	6·436

Wie man aus der Tabelle ersieht, stimmt die Mittelgrösse trefflich mit den nach der dritten Formel berechneten Zahlen überein. Darum nahm ich diese Formel für die wahre und wendete sie bei fernern Berechnungen an.

In der letzten Zeile der Tabelle ist der Dampfdruck in mm der Quecksilbersäule bei 0° angegeben; das spezifische Gewicht des Paraffinöls bei 0° war 0·8812.

Ich bestimmte auch den Dampfdruck des flüssigen Naphtalins. Bei diesen Bestimmungen gelang es, geschmolzenes Naphtalin stark abzukühlen, und man konnte bemerken, dass der Dampfdruck des flüssigen Naphtalins bei derselben Temperatur grösser, als der des festen ist. Ich untersuchte nur einmal genau die Grösse des Dampfdrucks

des flüssigen Naphtalins zwischen 83·3° und 76·5°. Aber man kann auch diese Bestimmung nicht für ganz richtig halten, denn ich bemerkte, dass der Dampfdruck bei dem Schmelzpunkte 80° für festes Naphtalin 2·4 mm höher (98·6 mm), als für geschmolzenes (96·2 mm) bei derselben Temperatur war. Ich erklärte dieses damit, dass in das Tensimeter irgend ein Stoff geriet, der sich im festen Naphtalin nicht auflöst, wohl aber im flüssigen, und dadurch dessen Dampfdruck kleiner macht, und ich berechnete den Dampfdruck, welchen reines flüssiges Naphtalin entwickeln sollte. Zu diesem Zwecke multiplizierte ich die erhaltenen Grössen für flüssiges Naphtalin mit 98·6 : 96·2. Mittels der erhaltenen Produkte berechnete ich λ und lg G; es ergab sich $\lambda = 98{\cdot}12$ und lg $G = 9{\cdot}06643$; ohne Korrektur ist $\lambda = 98{\cdot}05$ und lg $G = 9{\cdot}05016$. Wenn man mittels der Formeln für festes Naphtalin, wo $\lambda = 123{\cdot}5$ und lg $G = 11{\cdot}34704$ sind, und für flüssiges, wo $\lambda = 98{\cdot}12$ und lg $G = 9{\cdot}06643$ sind, den Kreuzpunkt der Kurven, also den Schmelzpunkt berechnet, so erhält man 79·9° anstatt 80°.

Werden $\frac{dp'}{dt}$ und $\frac{dp}{dt}$, wo p' der Dampfdruck des festen und p des flüssigen Naphtalins ist, berechnet und die erhaltenen Grössen in Millimetern Quecksilber ausgedrückt, so ist $\frac{dp'}{dt} - \frac{dp}{dt} = 0{\cdot}133$; wenn man dieselbe Grösse berechnet aus der Formel $\frac{dp'}{dt} - \frac{dp}{dt} = \frac{\varrho E}{T(\sigma - s)}$, wo ϱ die Schmelzwärme $= 35{\cdot}5$ ist, E das mechanische Wärmeäquivalent $= 426$, T Temperatur $= 273 + 79{\cdot}9°$, σ spezifisches Dampfvolumen des Naphtalins bei 79·9° und $\frac{98{\cdot}84 . 0{\cdot}8812}{13{\cdot}597}$ mm Quecksilber $= 26{\cdot}8$ Liter, so wird man, falls s, Volumen des festen Naphtalins, vernachlässigt wird, 0·118 erhalten. Diese Ziffern beweisen, wie mir scheint, dass meine Methode, den Dampfdruck zu bestimmen, völlig genügend sei.

Um feste Lösungen zu erhalten, werden abgewogene Mengen Naphtalin und des durch Sublimieren in Kohlensäure gereinigten β-Naphtols in zugelöteten, mit Kohlensäure gefüllten Probierröhrchen zusammengeschmolzen. Nach dem Abkühlen zerschlug man die Röhre und brachte womöglich ihren ganzen Inhalt als feines Pulver in das Tensimeter hinein. Bruni[1]) und andere Forscher weisen darauf hin, dass die auf solche Weise erhaltene isomorphe Mischung nicht homogen ist, denn beim Gefrieren der flüssigen Lösung des β-Naphtols im Naphtalin scheiden sich zuerst Kristalle, welche reicher an β-Naphtol sind, als

[1]) Gazz. chim. **28,** II, 322 (1898).

die gebliebene flüssige Lösung, aus. Daher musste ich feststellen, ob bei meinen Experimenten die Ausgleichung der Konzentration, dank des Sublimierens des Naphtalins, von den reichern Teilen zu den ärmeren stattfindet oder nicht. Um dieses zu erläutern, brachte ich die mechanische Mischung des Naphtalins mit β-Naphtol in das Tensimeter. Dann bestimmte ich den Dampfdruck bis zum Schmelzpunkt des Naphtalins; der Dampfdruck dieser Mischung unterschied sich gar nicht von dem Dampfdrucke der mittels Zusammenschmelzen erhaltenen festen Lösungen, wie aus der Tabelle 3 zu ersehen ist. Hieraus schliesse ich, dass in den von mir benutzten festen Lösungen eine Ausgleichung der Konzentration stattfindet.

Die Tabelle 3 enthält die Ergebnisse der Untersuchung von sieben Lösungen (Spalten 2—8), einer mechanischen Mischung (Spalte 10), des reinen Naphtalins (Spalte 1) und des reinen β-Naphtols (Spalte 9).

Tabelle 3.

100 Mol. der Lösung		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
haben Mol. β-Naphtol		0	14·6	17·3	17·4	33·6	46·3	72·2	79·8	100	24·6
Temp. 60°	Dampfdr.	19·2	17·4	17·7	17·7	15·1	12·4	9·2	10·0	—	16·3
65°		29·7	26·7	27·0	26·9	23·1	19·1	13·5	14·3	—	25·2
70°		45·1	40·4	40·6	40·2	34·8	29·0	19·9	20·1	—	38·3
75°		67·5	60·1	60·0	59·3	51·7	43·5	29·0	28·0	—	57·3
80°		99·4	88·2	87·6	86·2	75·7	64·1	41·8	38·5	1·2	84·6

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass der Dampfdruck des β-Naphtols so klein ist, dass man ihn ausser acht lassen kann, und dass der Dampfdruck der festen Lösungen desto kleiner wird, je mehr β-Naphtol sie enthalten.

Obgleich es nicht ganz rechtmässig ist, alle Regeln, die für flüssige Lösungen festgesetzt sind, auch an den festen und noch dazu nicht verdünnten Lösungen anzuwenden, gebrauchte ich dennoch die Raoultsche Formel und berechnete das Molekulargewicht des β-Naphtols nach dem Sinken des Dampfdrucks.

Die Tabelle 4 enthält in der Spalte 1 die Temperaturen, in der Spalte 2 die Grössen des Dampfdruckes einer Lösung, welche auf 100 Molekeln der beiden Bestandteile 46·3 Molekeln β-Naphtol enthält. In der dritten Spalte stehen die Grössen des Dampfdruckes des reinen Naphtalins, die mittels der Bertrandschen Formel berechnet sind. In der Spalte 4 das Molekulargewicht, das nach der Formel $\frac{P-p}{P} = \frac{n}{N+n}$, wo $N = \frac{\text{die Quantität des Naphtalins}}{128}$ ist, berechnet wurde.

Tabelle 4.

1.	2.	3.	4.
t	p	P	M
60·8	13·3	20·6	227
65·15	19·5	30·1	229
68·25	25·2	39·0	227
70·9	31·1	48·5	222
73·2	37·8	58·4	228
75·5	45·2	70·1	226
78·55	57·3	88·5	228
81	69·1	107·3	225
83·85	85·1	132·7	222
85·6	97·6	151·0	227

Es ist bemerkenswert, dass man dieselbe Grösse des Molekulargewichts für die Temperaturen über 80°, dem Schmelzpunkte des Naphtalins, wie unter ihm erhält. Bis zu einem gewissen Grade beweist das, dass die von uns angewandte Bertrandsche Formel die Grösse des Dampfdrucks des Naphtalins auch bei Temperaturen über 80° ausgedrückt hätte, wenn es als fester Körper bestehen könnte.

Die Tabelle 5 enthält unter C die Konzentrationen (in Molekeln β-Naphtol auf 100 Molekeln der beiden Bestandteile) der fünf am wenigsten konzentrierten Lösungen und unter M die Mittelgrössen des Molekulargewichts des β-Naphtols.

Tabelle 5.

C	M
14·6	198
17·3	249
17·4	245
24·6	257
33·6	255

Wie man sieht, liegen die Molekulargewichte des festen β-Naphtols zwischen dem einfachen (144) und dem doppelten (288) Molekulargewicht, näher zu dem doppelten, was völlig mit der Bestimmung Küsters[1]) übereinstimmt.

Ich habe auch versucht, das Molekulargewicht des β-Naphtylamins festzustellen, aber hier entstand das Hinderniss, dass das β-Naphtylamin den Schmelzpunkt des Naphtalins erniedrigt, und weil wir die Kurve des Schmelzens der Mischung von Naphtalin mit β-Naphtylamin nicht wissen, konnte ich nicht erfahren, bei welcher Temperatur ich nur feste Körper, bei welcher ich eine Mischung aus festen und flüssigen Kör-

[1]) Diese Zeitschr. **17**, 357 (1895).

pern habe. Für eine feste Lösung, welche auf 100 Molekeln beider Bestandteile 12·88 Molekeln $C_{10}H_7NH_2$ enthält, erhielt ich die Grösse des Molekulargewichts zwischen 60° und 75° 160 (anstatt 143), indem ich P nach der Formel für das feste Naphtalin berechnete, und zwischen 77·2° und 80·8°, als alles flüssig war, 147, indem ich P bei $\lambda = 98·05$ und $\lg G = 9·05016$ berechnete.

Für α-Naphtol erhielt ich das Molekulargewicht in flüssiger Lösung 157 (anstatt 144) bei einer Konzentration von 18·68 Molekeln α-$C_{10}H_7OH$ auf 100 Molekeln beider Bestandteile.

Ich versuchte auch, den Dampfdruck des Anthracens, Phenanthrens und der Benzoësäure zu bestimmen und fand, dass bei der Temperatur 80° der Dampfdruck dieses Körpers sehr klein ist, so dass es keine Möglichkeit gibt, ihn genau zu bestimmen. Jetzt untersuche ich den Dampfdruck der festen Lösung von p-$C_6H_4Br_2$ in p-C_6H_4BrCl.

Diese Arbeit ist teils im Laboratorium für anorganische Chemie der Moskauer Universität und teils im Laboratorium der Ingenieurschule ausgeführt worden. Es ist mir eine angenehme Pflicht, den Herren Vorstehern dieser Laboratorien, Herrn Professor Sabanejew und Herrn Professor Kablukow, an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen für die Liebenswürdigkeit, mit welcher sie mir alle Mittel dieser Laboratorien zur Verfügung gestellt haben.

On the Thiocyanates of Silver and Potassium and their Solubility.

By

H. W. Foote.

(With 2 figures in the text.)

1. Introduction.

The main object of the present investigation has been to devise a method for determining what double salts are formed by two single salts with a common ion. The method depends chiefly on well-known principles of solubility.

The conditions regulating the solubility of two salts with a common ion are well known[1]). At a given temperature there will be but one saturated solution possible when both salts are present in excess, provided the salts form no double salts with each other. If one double salt *AB* forms from the two single salts *A* and *B*, there will be two definite saturated solutions, one when *A* and *AB* are both present as solids and the other when *AB* and *B* are present. The single salts alone or a double salt alone can exist in contact with a series of saturated solutions containing *A* and *B*. It follows that when two separate salts are present in the residue, the composition of this residue will change as the relative proportion of the two salts changes, but the composition of the saturated solution remains constant. When, however, only one salt, either simple or double, is in the residue, its composition must remain fixed while the composition of the saturated solution varies within certain limits. We have then the rule that if the composition of the residue varies in different determinations while the solution remains constant, a mixture of two salts is present. If the solution varies while the residue remains constant in composition, a single salt or one double salt is present. The method of determining double salts by solubility

[1]) van 't Hoff, Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. — Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie I, 1076.

determinations is based on this rule. A somewhat similar method has been used in investigating the periodides of caesium[1]).

The investigation has been carried out with the thiocyanates of silver and potassium. Their double thiocyanates have been prepared recently by Wells and Merriam[2]) who described the following compounds:

$3KSCN.AgSCN$, $2KSCN.AgSCN$, and $KSCN.AgSCN$.

In testing the method on these salts, it has been shown that the salt $3KSCN.AgSCN$ is unstable under ordinary conditions of temperature. It readily passes over into a mixture of $2KSCN.AgSCN$ and $KSCN$.

2. Experiments.

In carrying out the experimental work, accurately weighed quantities of potassium and silver thiocyanates were placed together in a strong glass tube about the size of a test tube and treated with a known amount of water. The quantities of salts and water were so regulated that there was always an undissolved residue at the temperature of the experiment. The relative amounts of each salt were varied systematically in the different determinations. The mixtures were heated for some time, when possible, till both salts dissolved completely, and then placed in a Noyes solubility apparatus at 25° C. After saturation had taken place, a small amount of solution was removed and analyzed. The composition of the residual thiocyanates could then be calculated with sufficient accuracy. This method of determining the composition of the undissolved salt could be used here as it was known that all salts formed were anhydrous. In a case where salts contain water of crystallization, it would be necessary to analyze the residue instead of calculating its composition. In one or two cases, this was done as a check on the calculated value. When the residue is analyzed, it is unnecessary to weigh accurately the quantities of salts and water used in the experiments.

It should be mentioned that it was found difficult to saturate the solutions in which uncombined silver thiocyanate was present as solid phase. Constant results in this case were obtained only when the mixtures were kept at 25° for about a week, shaking them in the apparatus during the day.

The solutions were analyzed as follows: weighed quantities of solution were treated with water precipitating silver thiocyanate which

[1]) Foote, Amer. Chem. Journ. **29**, 203 (1903).

[2]) Amer. Chem. Journ. **28**, 265 (1902).

was filtered on a Gooch crucible, dried at 100—120° C. and weighed. A small quantity of ferric alum was added to the filtrate which was acidified with nitric acid and titrated with standard silver nitrate till just decolorized.

The results obtained are in Table 1. Column I gives the number of the experiment; columns II and III the parts by weight of *KSCN* and *AgSCN* respectively in 100 parts by weight of solution; columns IV and V, the percentage of *KSCN* and *AgSCN* in the residue. The results are separated into groups whose significance will become apparent.

Table I.

I.	II. *KSCN* in Solution	III. *AgSCN* in Solution	IV. *KSCN* in residue	V. *AgSCN* in residue
1.	70·38	—	100	—
2.	70·68	—	100	—
3.	66·44	9·46	87·95	12·05
4.	66·80	8·95	74·29	25·71
5.	66·42	9·56	55·25	44·75
6.	64·47	10·62	53·38	46·62
7.	61·25	11·76	53·97	46·03
8.	58·34	13·55	54·23	45·77
9.	53·21	17·53	54·14	45·86
10.	50·55	20·46	49·12	50·88
11.	50·81	20·40	43·98	56·02
12.	49·43	20·32	36·58	63·42
13.	32·51	18·34	36·75	63·25
14.	24·68	16·41	36·26	63·74
15.	23·89	16·14	32·83	67·17
16.	23·83	16·01	24·66	75·34

3. Discussion of the results.

In the above table, experiments no. 1 and 2 represent the solubility of pure potassium thiocyanate. Nos. 3, 4, and 5 show a constant solubility while the composition of the residue changes. This indicates that a mixture of potassium thiocyanate and the first double salt is present. Nos. 6, 7, 8 and 9 have a constant composition in the residue while the solution varies. Here the first double salt appears in pure condition; it is evidently $2KSCN.AgSCN$. The pure salt contains 53·92 percent of potassium thiocyanate. Nos. 10 and 11 have a constant solubility and variable composition of the residue corresponding to a mixture of $2KSCN.AgSCN$ and the next double salt. Nos. 12, 13 and 14 show variable composition of the solution while the resi-

due corresponds closely to $KSCN.AgSCN$. The pure salt contains 36·90 percent of potassium thiocyanate. Nos. 15 and 16 have a constant composition of the solution while the residue varies, corresponding to a mixture of $KSCN.AgSCN$ and $AgSCN$. The experiments were not carried beyond this point as unchanged silver thiocyanate could be seen in the residue.

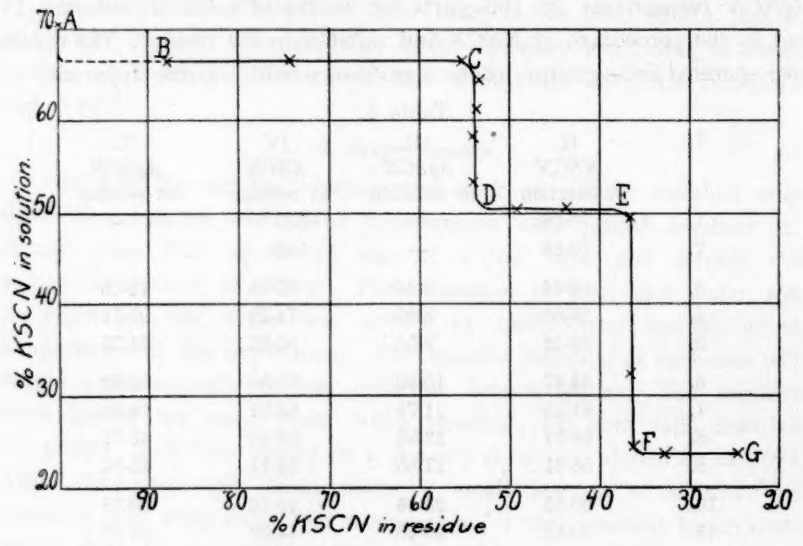


Fig. 1.

The results in table 1 are shown graphically in fig. 1. The percentage of potassium thiocyanate in the solution is plotted as ordinate and the percentage of the same salt in the residue as abscissa. The point A represents the solubility of the pure salt. From B to C, the solubility remains constant while the composition of the residue changes, corresponding to the mixture of potassium thiocyanate and $2KSCN.AgSCN$. From C to D the solubility changes while the residue consists of pure $2KSCN.AgSCN$. DE shows a mixture of the two salts $2KSCN.AgSCN$ and $KSCN.AgSCN$ in the residue. Along the curve EF only $KSCN.AgSCN$ is present, while along FG this salt and $AgSCN$ are present.

The solubility results alone may be shown graphically without regard to the composition of the residue, by plotting the quantities of silver and potassium thiocyanates found in a definite quantity of water. For this purpose, the solubility results in table 1 have been recalculated to obtain the molecules of potassium and silver thiocyanates in 100

molecules of water. Where two solids are present, giving a constant solubility, the average results have been used. These recalculated results are given in table 2. The numbers in the first column refer to the corresponding results in table 1.

Table 2.

Solubilities recalculated from table I.

	Mols $KSCN$ in 100 Mols H_2O	Mols $AgSCN$ in 100 Mols H_2O
1. 2.	44·36	0
3. 4. 5.	51·13	4·19
6.	47·98	4·60
7.	42·07	4·72
8.	38·47	5·23
9.	33·71	6·50
10. 11.	32·52	7·67
12.	30·29	7·28
13.	12·26	4·05
14.	7·77	3·02
15. 16.	7·36	2·90

Fig. 2.

These results are plotted in figure 2. The molecules of potassium and silver thiocyanates in 100 molecules of water are plotted respectively as ordinate and abscissa.

The point A represents the solubility of pure $KSCN$.
" " B " " " " $KSCN$ and $2KSCN.AgSCN$.
" " C " " " " $2KSCN.AgSCN$ and $KSCN.AgSCN$.
" " D " " " " $KSCN.AgSCN$ and $AgSCN$.

The dotted lines indicate the solubility of potassium or silver thiocyanate when alone in the residue with varying amounts of both salts in solution. The form of these curves was not directly determined.

The sharp changes in the direction of the curve in fig. 2 indicate the changes of the solid phase with sufficient clearness but this method gives no clue as to what solid phase is present along any one curve.

The objection might be raised to the solubility results which have been given that the solubilities obtained were not what they would be in case the double salts themselves were used as a starting point in stead of the single salts. For the sake of comparison, solubility determinations were made in a few cases using double salts which had previously been prepared instead of the separate salts. The results are given in table 3, together with the average of the corresponding results taken from table 1.

Table 3.

Solubility of *KSCN* with $2KSCN.AgSCN$.

	Double salt and *KSCN* used	Single salts used
KSCN	66·46	66·55
AgSCN	9·60	9·32

Solubility of $2KSCN.AgSCN$ with $KSCN.AgSCN$.

	Double salts used	Single salts used
KSCN	50·91	50·68
AgSCN	20·41	20·43

Solubility of $KSCN.AgSCN$ with *AgSCN*.

	Double salt and *AgSCN* used	Single salts used
KSCN	23·88	23·86
AgSCN	16·05	16·08

The results agree as well as would be expected.

4. The unstable salt 3KSCN.AgSCN.

The formation of the 2:1 and 1:1 double salts has been demonstrated conclusively by solubility experiments but there has been no indication of the 3:1 salt. If this salt, containing 63·70 percent of potassium thiocyanate, had formed, the solubility in experiments 3 and 4, table 1, in which the residues correspond in composition to a mixture of *KSCN* and the 3:1 salt, would have been different from the solubility in experiment 5 where the composition of the residue corresponds to a mixture of the 3:1 and 2:1 salts. There would also have been a break in the curve *BC*, fig. 1.

The 3:1 salt can be prepared exactly according to the directions of Wells and Merriam by dissolving 30 g of silver thiocyanate and 100 g of potassium thiocyanate in a small amount of water. Crystals are often obtained several centimeters in length. In the original description of the salt, it was mentioned that it turns opaque on standing in the air and the suggestion was made that it breaks down into another double salt and potassium thiocyanate. It is evident from the solubility experiments that this is what takes place, the salt giving potassium thiocyante and the 2:1 double salt. As this is a very unusual occurrence in double salts, the matter was studied somewhat more closely. Some of the 3 : 1 salt was mixed with potassium thiocyanate and mother-liquor from the double salt and the solubility determined at 25°. The results obtained were:

	Percent of salt in solution
KSCN	67·01
AgSCN	9·01

These results agree closely with the results obtained in experiments 3, 4 and 5, table 1, where a mixture of the 2:1 and *KSCN* was present. The 3:1 salt gradually turns opaque in the air. Heated in the oven to about 90°, it turns opaque in a few minutes. The transformation was also observed to take place spontaneously, when the salt was under the mother-liquor. The white transformed area gradually spreads through a large crystal looking like a white fungus growth. By bringing a crystal of the 2:1 salt in contact with the 3:1 under the mother-liquor the transformation could readily be started. This could not be accomplished by using potassium thiocyanate instead of the 2:1 salt. In fact, a crop of the 3:1 salt mixed with potassium thiocyanate has been obtained. The crystals of each kind were separated from each other mechanically and analyzed to identify them. The 3:1 salt in this case was in large well-formed crystals and from its appearance evidently not changed. When the 3:1 salt is shaken with *KSCN*, however, it breaks down as the solubility results indicate which were given above.

A solution which had deposited 3:1 salt was further impregnated with a small crystal of the 3:1 which had turned opaque. More crystals formed which were separated from the first crop of 3:1 and analyzed. They were found to be the pure 2:1 salt as is shown by the following result:

Percent *KSCN* found = 54·28.

Percent *KSCN* in $2KSCN.AgSCN$ = 53·92.

The above observations are sufficient to prove conclusively that the 3:1 salt is unstable at ordinary temperatures, and passes into a mixture of *KSCN* and $2KSCN.AgSCN$. So far as I am aware, no similar case has been observed. It appears to be another illustration of the fact observed by Ostwald[1]) that an unstable condition of a system often results in preference to a stable condition.

A transition temperature above or below which the 3:1 salt becomes the stable form could not be discovered. A large crystal which had begun to change was left out of doors over night under the mother-liquor at a temperature slight by above 0° and the transformation progressed steadily. A dilatometer filled with the 2:1 salt and *KSCN* and moistened with the mother-liquor saturated with the salts showed no irregular contraction or expansion when cooled to —10°. If the transition temperature is below the temperatures investigated, it follows that the reaction $3KSCN.AgSCN = 2KSCN.AgSCN + KSCN$ takes

[1]) Diese Zeitschr. **22**, 306 (1897).

place with absorption of heat. If the transition temperature is high, the reaction takes place with evolution of heat. If this heat effect is appreciable it could be determined by determining the heat of solution of the 3:1 salt before and after it had been transformed.

An attempt was made to do this. The 3:1 salt was freed from the mother-liquor between filter paper and thoroughly air-dried. A part of the crop was then warmed a few minutes at 80—90° till it turned opaque. The heat of solution of the two products was then determined in a calorimeter, using the same amount of salt in each case and keeping all conditions as nearly alike as possible. The experiment was repeated on a different crop of the salt under somewhat different conditions from those before, but again maintaining the conditions throughout as nearly constant as possible. The following results were obtained:

	Heat of solution of $3KSCN.AgSCN$	Heat of solution of $2KSCN.AgSCN + KSCN$	Difference in heat of solution
	a	*b*	*b—a*
1.	— 23·1 Cal.	— 22·5 Cal.	+ 0·6 Cal.
2.	— 21·1 „	— 20·3 „	+ 0·8 „

The results in the two sets of experiments do not agree very closely which is perhaps explained by the fact that it is very difficult to obtain the 3:1 salt in perfectly pure condition, forming as it does from a mother-liquor containing seventy or eighty percent of dissolved salts. The difference between the heat of solution of the 3:1 and the opaque material is very slight but indicates that the transition temperature lies below the temperatures investigated. This point can hardly be regarded as definitely settled, however.

Summary.

The results in the preceding article may be summarized as follows:

1. A method depending in part on well-known principles of solubility has been devised for determining all the stable double salts formed by two single salts with a common ion at a given temperature.

2. The method has been applied to determine the double thiocyanates of silver and potassium.

3. The double salt $3KSCN.AgSCN$ has been shown to be unstable under ordinary conditions of temperature, breaking down readily into $2KSCN.AgSCN$ and potassium thiocyanate.

4. It is probable that this unstable salt becomes stable only at a low temperature if at all.

Sheffield Chemical Laboratory, New Haven, Conn.,
February 1903.

Crystallization in Binary Systems.

By

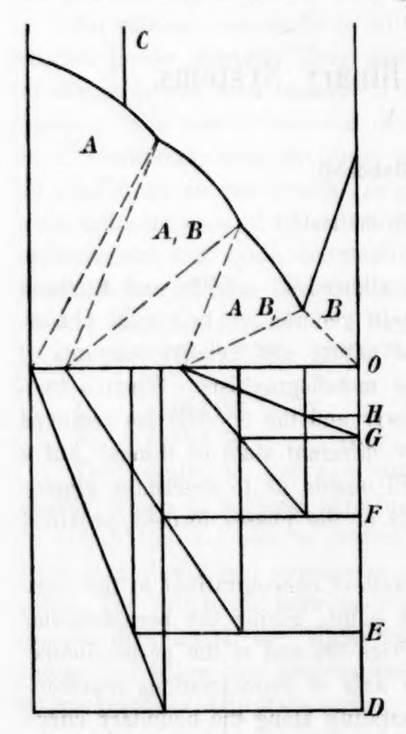
Wilder D. Bancroft.

(With 1 figure in the text.)

When a two-component melt is allowed to solidify and to reach equilibrium, the system will consist, in general, of two solid phases. Graphical methods of representing the nature and relative amounts of the two phases are in frequent use by metallographists. When a two-component melt is allowed to cool slowly and the crystals are removed as fast as formed, we get an entirely different state of things; but a slight modification of the diagram will enable us to determine graphically, the nature and relative amounts of the phases formed, provided no solid solutions occur.

We erect a perpendicular to the axis of concentrations at the composition corresponding to a quadruple point, giving the perpendicular an arbitrary length of one hundred. From the end of the perpendicular we draw a line to the point on the axis of concentrations representing the composition of the phase separating along the boundary curve ending at that quadruple point. If we start with a solution corresponding to some point on the boundary curve just referred to and erect a perpendicular from that composition, the length of the perpendicular from the axis of concentrations to the hypothenuse of the triangle gives the percentage amount of the original solution which is still liquid when the quadruple point is reached. The difference between this value and one hundred gives the percentage amount of the solution which has crystallized. The amount of the solution crystallizing along the next branch of the freezingpoint curve can be found in the same way; but the results are simpler if the perpendicular at the next quadruple point be made equal in length to the line just found for the percentage amount of solution still liquid. If this is done, the amounts of the solid phases are given in percentages of the original solution. The accompanying diagram will show how this is to be done.

Along the first boundary curve, counting from the left, pure A is solid phase; along the second a compound A_1B; along the third a compound AB_1; while pure B crystallizes along the last branch. If we start with a solution having the composition represented by the point C and allow it to crystallize slowly, removing the crystals as fast as formed, the diagram shows that we shall get DE percent of pure A, EF percent of pure A_1B and FG percent of pure AB_1 while GH percent of AB_1 and HO percent of B separate as a eutectic.



If a solid solution separates, we can get an approximate result either by taking the mean composition or the limiting composition and using that in the diagram. This will not give absolute accuracy but will be close enough in many cases.

The real importance of the diagram is that it is also a diagram for the case of complete hysteresis. If the solid phases change very slowly in comparison with the rate of cooling, the final result will be the same as though the crystals were removed as fast as formed. For rapid casting we shall approximate to the state of things shown in the diagram, while slow cooling or quick cooling followed by annealing will give a mixture of A_1B and AB_1 only.

Cornell University, Ithaca.

The influence of persulphates on the catalytic decomposition of hydrogen peroxide by means of colloidal Platinum.

By

T. Slater Price and A. D. Denning.

In a note[1]) published by one of us an account was given of some preliminary experiments which had been made to investigate the action of colloidal platinum on the decomposition of hydrogen peroxide in the presence of persulphuric acid ($H_2S_2O_8$) and its salts. The present paper contains the results of an extended series of experiments on the subject.

The idea of the work was suggested by the experiments of Bredig and Melikoff and Pissarjewsky. Bredig[2]), in conjunction with Müller von Berneck and Ikeda has fully investigated the action of colloidal platinum on solutions of hydrogen peroxide. Melikoff and Pissarjewsky[3]) have investigated the formation of per-acids by the action of hydrogen peroxide on different acid radicles. It was therefore naturally of interest to investigate the effect of colloidal platinum on solutions of these peracids and their salts. Persulphuric acid and its salts were chosen as they are readily obtainable in a pure condition.

The preliminary experiments (loc. cit.) having shewn that the potassium and ammonium salts of persulphuric acid are very stable, not being decomposed by colloidal platinum, the decomposition of hydrogen peroxide in the presence of these salts, or of the free acid, was investigated, as it is possible that a reaction may take place according to the equation:

$$K_2S_2O_8 + H_2O_2 = K_2SO_4 + H_2SO_4 + O_2.$$

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35,** 291 (1902).

[2]) Diese Zeitschr. **31,** 258 (1899); **37,** 1 (1902).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **30,** 2902 (1897); **31,** 632, 648, 953 (1898) etc.; also Pissarjewsky, Diese Zeitschr. **43,** 160 (1903).

The colloidal platinum solution was prepared according to the method given by Bredig, so-called „Conductivity-water" being used. The strength of the solution was found by evaporating 100 ccm of the solution to dryness in a weighed platinum dish over a water bath, the residue being ignited and weighed till constant. This method is possibly not quite so accurate as that of Bredig but is quite good enough, since it was only necessary to have an approximate idea of the strength of the solution, the effect of different concentrations of the platinum not being investigated. The solution prepared contained 0·0084 g Pt in 100 ccm, i. e. 1 g-atom in 2320 litres.

The hydrogen peroxide was from Merck, guaranteed pure and of 30% strength. It was not further purified by distillation under reduced pressure, this being deemed to be unnecessary.

Method of Experiment.

The velocities of decomposition were measured at 25°. Definite quantities of the previously warmed solutions were pipetted into the reaction flask (50 ccm capacity), the time of mixing being noted. At varying intervals of time 2 ccm of the reaction mixture were pipetted out and the hydrogen peroxide remaining titrated against a dilute solution of potassium permanganate, containing 0·450 g $KMnO_4$ per litre, a little manganese sulphate having been added previously.

In the following tables:

t = time in minutes since the reaction commenced.

$A-x$ = n° of ccm of permanganate used in the titration.

k = velocity constant, calculated according to the equation of the first order, using decadic logarithms.

At the head of each table the concentrations of the reacting substances at the commencement of the reaction are given.

Influence of Potassium Persulphate.

These measurements were carried out in the presence of sulphuric acid. The strengths of the potassium persulphate used were $^1/_{20}$-, $^1/_{40}$- and $^1/_{100}$-molar (m = molecular weight in grams in 1 litre) and the sulphuric acid was $^1/_{10}$-norm. or $^1/_{20}$-norm. (n = equivalent weight in grams in 1 litre). In all cases a comparison experiment was made with hydrogen peroxide and sulphuric acid alone, using no persulphate.

Bredig (loc. cit.) has shewn that the decomposition of pure hydrogen peroxide by colloidal platinum does not proceed accurately according

Table 1.

$^1/_{37}$-molar H_2O_2 + $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 + $^1/_{193250}$-molar Pt (used the same day as diluted).

	+ 0-molar $K_2S_2O_8$				+ $^1/_{20}$-molar $K_2S_2O_8$			
t	$A-x$	k	$A-x$	k	$A-x$	k	$A-x$	k
0	23·43	—	23·40	—	23·43	—	23·40	—
30	19·56	0·00261	19·66	0·00252	19·09	0·00296	19·16	0·00289
60	16·44	0·00256	16·55	0·00251	15·56	0·00296	15·57	0·00295
90	13·87	0·00252	13·87	0·00252	12·66	0·00297	12·66	0·00296
120	11·63	0·00253	11·72	0·00250	10·23	0·00300	10·25	0·00299
150	9·86	0·00250	9·94	0·00248	8·15	0·00306	8·37	0·00297
270	5·03	0·00247	5·00	0·00248	3·62	0·00300	3·58	0·00302
	+ $^1/_{40}$-molar $K_2S_2O_8$				+ $^1/_{100}$-molar $K_2S_2O_8$			
0	23·43	—	23·40	—	23·43	—	23·40	—
30	19·36	0·00276	19·31	0·00278	19·47	0·00268	19·43	0·00269
60	16·00	0·00276	16·00	0·00275	16·29	0·00263	16·29	0·00262
90	13·08	0·00281	13·18	0·00277	13·53	0·00265	13·54	0·00264
120	10·80	0·00280	10·98	0·00274	11·19	0·00267	11·39	0·00260
150	8·81	0·00283	9·00	0·00276	9·26	0·00268	9·41	0·00264
270	4·08	0·00281	4·21	0·00276	4·27	0·00274	4·65	0·00260

Table 2.

$^1/_{24}$-molar H_2O_2 + $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 + $^1/_{193250}$-molar Pt (28 days after dilution).

+ 0-molar $K_2S_2O_8$			+ $^1/_{20}$-molar $K_2S_2O_8$		+ $^1/_{40}$-molar $K_2S_2O_8$		+ $^1/_{100}$-molar $K_2S_2O_8$	
t	$A-x$	k	$A-x$	k	$A-x$	k	$A-x$	k
0	36·30	—	36·30	—	36·30	—	36·30	—
30	32·07	0·00179	30·40	0·00257	31·88	0·00188	32·07	0·00179
60	29·26	0·00156	26·14	0·00238	28·66	0·00171	29·26	0·00156
90	27·02	0·00142	22·15	0·00238	25·65	0·00168	26·34	0·00155
120	25·64	0·00126	18·50	0·00244	22·73	0·00169	23·79	0·00153
150	23·66	0·00124	15·52	0·00246	20·21	0·00170	21·38	0·00153
180	21·90	0·00122	12·82	0·00251	17·82	0·00172	18·97	0·00156
210	20·65	0·00117	10·52	0·00256	15·88	0·00171	17·14	0·00155

Table 3.

$^1/_{24}$-molar H_2O_2 + $^1/_{20}$-norm. H_2SO_4 + $^1/_{193250}$-molar Pt (28 days after dilution).

+ 0-molar $K_2S_2O_8$			+ $^1/_{20}$-molar $K_2S_2O_8$		+ $^1/_{40}$-molar $K_2S_2O_8$		+ $^1/_{100}$-molar $K_2S_2O_8$	
t	$A-x$	k	$A-x$	k	$A-x$	k	$A-x$	k
0	36·30	—	36·30	—	36·30	—	36·30	—
30	31·62	0·00200	29·45	0·00303	30·04	0·00274	30·63	0·00246
60	26·57	0·00226	24·47	0·00285	25·29	0·00262	26·24	0·00235
90	23·21	0·00216	20·62	0·00273	21·21	0·00259	23·21	0·00216
120	20·32	0·00210	17·58	0·00262	17·90	0·00256	20·32	0·00210
150	17·82	0·00206	14·83	0·00259	15·12	0·00253	17·68	0·00208
180	15·82	0·00200	12·48	0·00258	12·87	0·00250	15·50	0·00205
210	13·88	0·00199	10·57	0·00255	10·88	0·00249	13·75	0·00201

to the equation of the first order $\left(k = \frac{1}{\Theta} \log \frac{A}{A-x}\right)$ but that the constants gradually increase as the reaction proceeds, the platinum apparently becoming more active as time goes on. It will be noticed in the above tables that the constants in the cases where no potassium persulphate was present, either remain approximately constant, or else very gradually decrease. This is probably due to the presence of the sulphuric acid; we have only to suppose that the acid gradually throws the platinum out of solution thus decreasing the concentration of the collodial platinum present. This decrease in concentration may just neutralise the increase in activity of the platinum, or it may more than counterbalance it; we should then have k remaining constant, or else decreasing in value.

From the tables it will be seen that the presence of potassium persulphate increases the velocity of the decomposition of the hydrogen peroxide. The value of k obtained no longer decreases during the course of the reaction, but increases in the majority of cases or else remains approximately constant. This increase is possibly due to the fact that the persulphate, besides acting catalytically, enters into reaction with the hydrogen peroxide (cf. page 89) and thus further increases the rate of decomposition of the latter.

The results obtained shew that the greater the amount of persulphate present the greater is the increase in the velocity of decomposition. The accelerations produced by different quantities of persulphate can be compared, as is well known, in the following manner[1]):

Find the time which is necessary for the decomposition to have proceeded to the same extent in each of the different experiments in any given series; take the reciprocals of these times. Then the difference between the values of the reciprocals for the experiment in which no catalyser is present and that in which some is present represents the acceleration due to the catalyser.

The experiments in table 1 then give the following results, the time in each case being that necessary for the titration value of the hydrogen peroxide to fall to 10 ccm $KMnO_4$.

Strength of $K_2S_2O_8$	0-molar	$^1/_{20}$-molar	$^1/_{40}$-molar	$^1/_{100}$-molar
Time in minutes	145	123	132	140
Reciprocal of time $\times 10^5$	690	813	758	714
Acceleration	—	123	68	24

[1]) W. Ostwald, Diese Zeitschr. 2, 137 (1888). — Price, ibid. 27, 474 (1898).

The acceleration is thus approximately proportional to the amount of persulphate present, the calculated value for a $^1/_{40}$-molar solution being 62, assuming that the values for $^1/_{20}$- and $^1/_{100}$-molar solutions are correct. This proportionality is what one would expect, but according to table 2 it no longer seems to exist. The accelerations found are 140, 199 and 471 for $^1/_{100}$-, $^1/_{40}$- and $^1/_{20}$-molar solutions of potassium persulphate respectively, the times being those at which a titration of 20 ccm $KMnO_4$ was obtained. The number calculated for the $^1/_{40}$-molar solution is 270 which is considerably different from 199, the number found. This discrepancy is probably due to the fact that the experiments in the presence of potassium persulphate can very seldom be repeated.

If two series are carried out simultaneously the numbers agree very well as shewn in the „repeat" results in table 1, but if the series are carried out at different times the results obtained are liable to vary very much, for some unknown reason.

It will further be seen that the value obtained for the velocity constant (0-molar $K_2S_2O_8$) in table 2 is about one half of that obtained in table 1.

Bredig has already shewn that the activity of a platinum solution decreases with the time, but it is hard to imagine that the difference observed is due entirely to this. The proportion of hydrogen peroxide to sulphuric acid is different in the two cases and this may possibly have an effect since Jones and Carroll[1]) have shewn that the dissociation of sulphuric acid is affected when hydrogen peroxide is added to it.

Tables 2 and 3 shew the effect of alteration in the concentration of the sulphuric acid. Decrease in the concentration increases the value of the velocity constant, which is in accordance with the results of Bredig. Here also the interaction between the hydrogen peroxide and the sulphuric acid will have an effect.

Since the value of k, calculated according to the equation for a reaction of the first order, remains constant (or approximately so) even in the presence of potassium persulphate, it follows that only the hydrogen peroxide is decomposed, the persulphate influencing the velocity in some unknown way. In order to thoroughly test this the above experiments were repeated, but in addition to measuring the amount of hydrogen peroxide the amount of persulphate was found from time to time in the following manner.

[1]) Amer. Chem Journ. **27**, 22 (1902); **28**, 284 (1902).

About 10 ccm of a dilute sulphuric acid solution were heated to boiling, 2 ccm of a solution of ferrous sulphate were added and then 2 ccm of the reaction mixture. After waiting from 1—2 minutes the excess of ferrous salt present was titrated with potassium permanganate. The results of these titrations are given in column γ of table 4.

The amount of hydrogen peroxide present was determined at the same time in a parallel series of experiments; the titrations are given in column α.

Now titrations in column γ represent $FeSO_4 - (H_2O_2 + K_2S_2O_8)$
and „ „ „ α „ H_2O_2

therefore the sum of the titrations in columns α and γ represents $FeSO_4 - K_2S_2O_8$. If then the amount of potassium persulphate remains unaltered the sum of $\alpha + \gamma$ should remain constant, since the same amount of ferrous salt was taken in every case!

The results shew that the amount of potassium persulphate remains almost constant, but is undoubtedly decomposed to a slight extent as the reaction proceeds.

Table 4.

$^1/_{86 \cdot 2}$-molar H_2O_2 + $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 + $^1/_{20}$-molar $K_2S_2O_8$ + $^1/_{193250}$-molar. *Pt.*

t	$A - x (= \alpha)$	k	γ	$\alpha + \gamma$
0	23·92	—	—	—
30	19·69	0·00282	5·01	24·70
60	16·10	0·00287	8·79	24·89
90	13·29	0·00284	13·18	26·47
120	11·21	0·00274	14·50	25·71
150	9·08	0·00280	16·66	25·74
180	7·46	0·00281	19·00	26·46
0	23·92	—	—	—
30	19·72	0·00279	5·01	24·73
60	16·10	0·00287	9·39	25·49
90	13·23	0·00286	12·36	25·59
120	10·76	0·00289	14·80	25·56
150	8·75	0·00291	17·38	26·13
180	7·22	0·00289	18·95	26·17

The experiments hitherto described were carried out in acid solution. It was of interest to examine the effect of potassium persulphate in neutral solution. The results are given in tables 5 and 6.

The velocity constant for 0-molar $K_2S_2O_8$ is much greater than in acid solution; also the constants gradually increase with the time, both of which results are in accordance with those of Bredig (loc. cit.).

Also, the presence of potassium persulphate again increases the

Table 5.

$^1/_{33\cdot7}$-molar H_2O_2 + $^1/_{193\,250}$-molar Pt (1 day after dilution).

t	A — x	k	A — x	k
+ 0-molar $K_2S_2O_8$.				
0	24·30	—	24·30	—
20	19·16	0·00516	19·12	0·00521
40	15·04	0·00521	14·96	0·00527
60	11·51	0·00541	11·60	0·00535
80	8·96	0·00542	8·96	0·00542
100	6·98	0·00542	6·93	0·00545
120	5·42	0·00543	5·33	0·00549
+ $^1/_{20}$-molar $K_2S_2O_8$.				
0	24·30	—	24·30	—
20	17·81	0·00675	18·08	0·00642
40	13·44	0·00643	13·23	0·00660
60	9·93	0·00648	10·06	0·00638
80	7·34	0·00650	7·38	0·00647
100	5·53	0·00643	5·44	0·00650
120	4·04	0·00649	3·92	0·00660

Table 6.

$^1/_{32}$-molar H_2O_2 + $^1/_{193\,250}$-molar Pt (2 days after dilution).

t	A — x	k	A — x	k
+ 0-molar $K_2S_2O_8$.				
0	25·60	—	25·60	—
30	16·93	0·00599	16·99	0·00593
50	12·73	0·00607	12·95	0·00592
90	7·22	0·00611	7·27	0·00607
120	4·82	0·00604	4.87	0·00601
150	3·13	0·00608	3·23	0·00599
+ $^1/_{20}$-molar $K_2S_2O_8$.				
0	25·60	—	25·60	—
30	15·57	0·00719	15·44	0·00732
50	11·38	0·00704	11·18	0·00720
90	5.75	0·00721	5·84	0·00713
120	3·38	0·00733	3·38	0·00733
150	1·94	0·00747	2·08	0·00727

velocity of the reaction, the increase in the velocity constant in this case being 20·4% (table 5), whereas in $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 solution it was 19·8% (table 1), that is approximately the same.

The values of the constants obtained in the two tables 5 and 6 are quite different although the concentration of the hydrogen peroxide

remains approximately the same. This is perhaps due to the fact that the platinum solution used had undergone different treatment in the two cases, as indicated, and Bredig has already shewn that the effect of the platinum solution depends upon its history.

Potassium persulphate having been found to accelerate the decomposition of hydrogen peroxide in the presence of colloidal platinum it was of interest to see what the action was when platinum was absent. The results are given in tables 7 and 8.

Table 7.

$^1/_{37\cdot12}$-molar H_2O_2.

+ 0-molar $K_2S_2O_8$.			+ $^1/_{20}$-molar $K_2S_2O_8$.		
t	$A-x$	k	$(A-x)_1$	$(A-x)_2$	k
0	23·47	—	23·47	23·47	—
30	23·47	—	22·85	22·83	0·000394
90	23·45	—	21·86	—	0·000343
120	—	—	21·03	21·00	0·000399
240	23·24	0·000018	18·85	18·88	0·000395
300	23·14	0·000021	17·88	17·91	0·000392
360	23·02	0·000023	16·90	16·91	0·000396
420	22·93	0·000024	16·18	16·13	0·000386

The decomposition of the pure hydrogen peroxide takes place very slowly indeed, possibly being brought about by the influence of the glass walls of the flask, but in spite of the slowness of the decomposition the value of k remains fairly constant even for such lengths of time as 4000 minutes. When potassium persulphate is added the decomposition is accelerated the constant increasing to about 17 times its former value. On long standing, however, the velocity constant decreases to less than half its former value. On further investigation this decrease was shewn to be accompanied by a decomposition of the persulphate as shewn by the fact that $\alpha + \gamma$ (see page 94) increases after 1890 minutes.

It is thus possible that a reaction takes place according to the equation:

$$H_2O_2 + K_2S_2O_8 = K_2SO_4 + H_2SO_4 + O_2$$

but at the same time the hydrogen peroxide is being decomposed according to the equation:

$$H_2O_2 = H_2O + O.$$

The second reaction takes place faster than the first, being accelerated by the persulphate present, so that the influence of the first reaction is only appreciable after a considerable time has elapsed.

Table 8.

$^1/_{32}$-molar H_2O_2.

+ 0-molar $K_2S_2O_8$.

t	$A-x$	k	$A-x$	k
0	25·60	—	25·60	—
60	25·48	—	25·60	—
180	25·29	0·000029	25·31	0·000028
210	25·29	0·000025	25·29	0·000025
1890	23·02	0·000024	22·90	0·000026
1950	23·02	0·000024	22·94	0·000024
2010	22·91	0·000024	22·86	0·000024
4770	19·53	0·000025	19·52	0·000025

1. + $^1/_{20}$-molar $K_2S_2O_8$

t	$A-x(=\alpha)$	k	γ	$\alpha+\gamma$
0	25·60	—	—	—
60	24·15	0·000422	5·34	29·5
180	21·51	0·000420	7·97	29·5
210	20·51	0·000458	8·65	29·2
1890	10·35	0·000208	23·7	34·1
1950	10·41	0·000200	24·3	34·7
2010	9·97	0·000203	24·5	34·5
4770	1·85	0·000239	38·9	40·8

2. + $^1/_{20}$-molar $K_2S_2O_8$.

t	$A-x(=\alpha)$	k	γ	$\alpha+\gamma$
0	25·60	—	—	—
60	24·00	0·000467	5·63	29·6
180	21·19	0·000456	8·74	29·9
210	20·74	0·000435	8·94	29·7
1890	10·54	0·000204	23·7	34·2
1950	10·20	0·000205	24·5	34·7
2010	10·10	0·000201	24·2	34·3
4770	1·94	0·000235	39·0	40·9

Influence of free persulphuric acid ($H_2S_2O_8$).

The free acid being less stable than the potassium salt it was possible that there would be interaction between the hydrogen peroxide and the acid in this case.

The persulphuric acid was prepared according to the method of Marshall[1]), which consists of making a solution of the barium salt by treating ammonium persulphate with barium hydrate, and then precipitating the barium with the calculated quantity of sulphuric acid.

Without isolating the pure barium salt it was not possible to obtain a solution of the acid which was free from sulphuric acid, as shewn by the following results. After the solution of barium persulphate had

[1]) Journ. Chem. Soc. **59**, 441 (1891).

been prepared, a determination of the amount of barium in it was made. Then the dilution was calculated which was necessary to give a $^1/_{10}$-molar $H_2S_2O_8$ solution, allowance being made for the amount of sulphuric acid necessary in order to (1) just precipitate the barium present (2) just precipitate the barium and also give a norm. H_2SO_4 solution. The calculated amounts of sulphuric acid and water were then added to two separate portions and the whole allowed to stand over night; the clear liquid was then syphoned off from the barium sulphate and analysed to see if its composition agreed with that calculated, the persulpuric acid being determined with ferrous sulphate, and the total acidity, assuming $H_2S_2O_8$ to be dibasic, by means of a caustic soda solution. Not only was it found that the strength of the persulphuric acid was greater than was expected, but this was also the case with the sulphuric acid, as shewn by the following figures.

Calculated	Found
$^1/_{10}$-molar $H_2S_2O_8$ + norm. H_2SO_4	$^1/_{7\cdot43}$-molar $H_2S_2O_8$ + 2·77-norm. H_2SO_4
$^1/_{10}$-molar $H_2S_2O_8$ + 0-norm. H_2SO_4	$^1/_{7\cdot71}$-molar $H_2S_2O_8$ + 1·80-norm. H_2SO_4

The calculations all depend on the purity of the barium persulphate solution; if the solution contained free persulphuric acid the above results can be accounted for. Marshall has shewn that a solution of barium persulphate is not very stable, gradually decomposing with separation of barium sulphate, according to the equation:

$$BaS_2O_8 + H_2O = BaSO_4 + H_2SO_4 + O.$$

The sulphuric acid thus liberated would then act upon more barium sulphate giving a further precipitation of barium sulphate and producing free persulphuric acid in the solution:

$$BaS_2O_8 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2S_2O_8.$$

Thus the solution of barium persulphate, which takes a long time to prepare, would contain free persulphuric acid and the amount of barium found would not correspond to the amount of persulphate in the solution. The excess of sulphuric acid is probably due to the decomposition of the persulphuric acid formed. The solution was allowed to stand over night and during this time it is possible that a decomposition takes place according to the equation:

$$H_2S_2O_8 + H_2O = 2H_2SO_4 + O$$

the presence of the finely divided barium sulphate accelerating this reaction.

The persulphuric acid so obtained was tested at different times for hydrogen peroxide by means of titanium sulphate, but in all cases with a negative result.

Table 9.

$^1/_{37\cdot6}$-molar H_2O_2 + 1·4-norm. H_2SO_4 + $^1/_{193\,250}$-molar *Pt*.

	+ 0-molar $H_2S_2O_8$.			+ $^1/_{31}$-molar $H_2S_2O_8$.		
t	$(A-x)_1$	$(A-x)_2$	*k*	$(A-x)_1$	$(A-x)_2$	*k*
0	21·81	21·81	—	21·81	21·81	—
30	20·31	20·35	0·00102	18·70	18·90	0·00215
60	18·96	18·90	0·00103	17·59	17·57	0·00156
90	17·25	17·70	0·00107	16·51	16·58	0·00133
150	15·38	15·66	0·00099	15·38	15·36	0·00101
180	14·43	14·43	0·00099	14·68	14·87	0·00094
210	13·63	13·39	0·00099	14·38	14·44	0·00086
1170	1·57	1·46	0·00099	6·93	7·09	0·00042

	+ $^1/_{15\cdot5}$-molar $H_2S_2O_8$.				+ $^1/_{15\cdot5}$-molar $H_2S_2O_8$.			
t	$A-x=\alpha$	*k*	γ	$\alpha+\gamma$	$A-x=\alpha$	*k*	γ	$\alpha+\gamma$
0	21·81	—	—	—	21·81	—	—	—
30	17·48	0·00320	9·17	26·7	17·72	0·00301	9·34	27·1
60	15·36	0·00254	15·74	31·1	15·11	0·00266	16·06	31·2
90	14·09	0·00211	17·25	31·3	14·09	0·00211	16·60	31·7
150	12·09	0·00171	20·7	32·8	12·14	0·00170	20·5	32·6
180	11·47	0·00155	21·6	33·1	11·47	0·00155	21·7	33·3
210	11·13	0·00139	22·8	34·3	11·08	0·00140	22·5	33·6
1170	2·16	0·00086	36·8	39·0	2·33	0·00083	37·2	39·6

Table 10.

$^1/_{15\cdot5}$-molar $H_2S_2O_8$ + 1·4-norm. H_2SO_4 + $^1/_{193\,250}$-molar *Pt*. (1)			$^1/_{15\cdot5}$-molar $H_2S_2O_8$ + 1·4-norm. H_2SO_4. (2)		
t	γ_1	γ_2	*t*	γ_1	γ_2
0	—	—	0	—	—
30	21·50	21·45	40	21·30	21·27
60	21·38	21·47	120	21·30	21·60
90	21·60	21·80	190	21·47	21·37
150	22·34	22·16	340	22·16	21·80
180	22·64	22·64	1320	22·34	22·00
210	22·70	22·75	—	—	—
1170	23·08	23·12	—	—	—

Table 11.

$^1/_{48}$-molar H_2O_2 + 0·9 $^1/_1$-norm. H_2SO_4 + $^1/_{193\,250}$-molar *Pt*.

	+ 0-molar $H_2S_2O_8$.				+ $^1/_{31}$-molar $H_2S_2O_8$.			
t	$A-x$	*k*	$A-x$	*k*	$A-x$	*k*	$A-x$	*k*
0	17·67	—	17·67	—	17·67	—	17·67	—
30	16·57	0·00093	16·46	0·00103	15·15	0·00223	15·13	0·00225
60	15·43	0·00098	15·45	0·00097	14·03	0·00167	14·00	0·00168
90	14·55	0·00094	14·68	0·00089	13·30	0·00137	13·31	0·00137
210	10·95	0·00099	10·94	0·00099	11·43	0·00090	11·23	0·00094
240	10·36	0·00097	10·52	0·00094	11·09	0·00084	10·78	0·00089

Table 12.

$^1/_{48}$-molar $H_2O_2 + 0{\cdot}9$-norm. H_2SO_4.

$+ ^1/_{15\cdot5}$-molar $H_2S_2O_8 + ^1/_{193\,250}$-molar Pt.					$+ ^1/_{15\cdot5}$-molar $H_2S_2O_8 + 0$-molar Pt.			
t	$A-x$	k	$A-x$	k	$A-x$	γ	$A-x$	γ
0	17·67	—	17·67	—	17·67	—	17·67	—
30	14·26	0·00310	13·96	0·00341	17·47	8·4	17·49	8·2
60	12·30	0·00262	12·50	0·00251	17·49	9·7	17·48	9·5
90	11·08	0·00225	11·09	0·00225	17·37	11·0	17·57	11·1
210	8·88	0·00142	8·62	0·00149	17·09	12·0	17·14	12·2
240	8·12	0·00141	8·01	0·00143	16·99	12·4	17·04	12·4

The above tables shew that the decomposition of hydrogen peroxide is considerably affected by the presence of persulphuric acid. This is readily seen from tables 9 and 11. In table 9 the values of k, no persulphuric acid being present, decrease gradually during the course of the reaction, this decrease being due in all probability to the large amount of sulphuric acid present. When persulphuric acid is added the value of k is no longer approximately constant but decreases during the course of the reaction to one fifth of its initial value. It is thus evident that we no longer have a case of simple decomposition of hydrogen peroxide, but persulphuric acid is also entering into the reaction. This is shewn hy the columns headed γ in table 9. The value of $\alpha + \gamma$ continually increases, shewing that persulphuric acid is being decomposed at the same time.

A consideration of the titration values obtained (tables 9, 11 and 12) shews that the less the concentration of the persulphuric acid the greater is the reaction velocity. This anomalous result, which is being further investigated, can perhaps be explained on the assumption that the persulphuric acid acts in two ways, (1) retarding the decomposition of the hydrogen peroxide by virtue of its acid properties and (2) reacting with the hydrogen peroxide and thus increasing its velocity of decomposition.

If then in table 9 ($^1/_{31}$-molar $H_2S_2O_8$) the ratio of (1) to (2) is greater then in table 9 ($^1/_{15\cdot5}$-molar $H_2S_2O_8$) the observed results can be accounted for.

In all probability we have here the superposition of two reactions, viz:

$$H_2O_2 + H_2S_2O_8 = 2H_2SO_4 + O$$

$$H_2O_2 = H_2O + O \qquad \text{(cf. page 96)}$$

and we shall have occasion to refer to this in another paper.

The rate of decomposition of the solution of persulphuric acid alone (1) in the presence of platinum (2) no platinum being present is shewn by table 10. It will be seen that during the time of experiment the amount of decomposition is very small indeed, the value of γ remaining practically constant.

Table 12 also shews that hydrogen peroxide and persulphuric acid when mixed in the absence of colloidal platinum have very little influence on each other, both substances disappearing very slowly.

The results so far obtained shew that potassium persulphate, both in neutral and acid solutions, accelerates the decomposition of hydrogen peroxide without undergoing any appreciable decomposition itself, whereas persulphuric acid accelerates the decomposition and is decomposed at the same time, probably entering into reaction with the hydrogen peroxide. Kastle and Loewenhart[1]) have adduced evidence in support of the theory that when hydrogen peroxide acts as an oxidising agent (or reducing agent in the action on silver oxide or potassium permanganate) it first combines with the substance oxidised (or reduced) to form an unstable oxidation product and this then is more readily decomposed than the hydrogen peroxide itself[2]).

They assign the formula $S_2O_5\left\langle\begin{matrix}OH\\O_2H\end{matrix}\right.$ to persulphuric acid, it being a mixed compound of a hydroxide and hydroholoxide. The potassium salt is then $S_2O_5\left\langle\begin{matrix}OK\\O_2K\end{matrix}\right.$ and by the action of more hydrogen peroxide it could be completely converted into the hydroholoxide (or its potassium salt) viz $S_2O_5\left\langle\begin{matrix}O_2K\\O_2K\end{matrix}\right.$, i. e. the potassium salt of Caro's acid[3]). This, being more unstable than potassium persulphate or hydrogen peroxide alone, would be decomposed by the platinum forming oxygen and potassium persulphate, the latter remaining unchanged. In the case of free persulphuric and a similar process goes on, but the further reaction between hydrogen peroxide and persulphuric acid also takes place, so that the latter is decomposed as well.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **29**, 563 (1903).

[2]) Compare also the summary given in the paper of Bredig and Müller von Berneck, loc. cit.

[3]) Cf. Armstrong and Lowry, Proc. Roy. Soc. **70**, 94 (1902). — Price, Journ. Chem. Soc. **83**, 543 (1903).

Summary.

The velocity of decomposition of hydrogen peroxide is increased by the addition of potassium persulphate. The increase in velocity is probably proportional to the amount of persulphate present.

The decomposition of the potassium persulphate is very small its action being, for the most part, catalytic. Free persulphuric acid also has an accelerating effect on the decomposition and at the same time is itself decomposed.

It is propable that we have the superposition of two reactions viz:

1. the catalytic decomposition of the hydrogen peroxide;

2. the reaction between hydrogen peroxide and the persulphate.

The University, Birmingham.

Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. I.

Von

P. Walden.

Unsere Kenntnisse über die nichtwässrigen Lösungen der Elektrolyte haben im Laufe der letzten Jahrzehnte eine gänzliche Umarbeitung erfahren, und unsere Anschauungen einer vollkommenen Umwertung unterliegen müssen. Während noch 1882 Lenz[1]) anlässlich seiner elektrischen Studien über alkoholisch-wässrige Salzlösungen den Schluss ziehen konnte, dass für absolut alkoholische Lösungen ein Nichtleiten des elektrischen Stromes wahrscheinlich sei, schrieb 1890 Ciamician[2]) folgendes: „Die electrische Dissociation findet hauptsächlich in wässrigen Lösungen statt. . . . Es ist ferner bemerkenswert, dass organische Verbindungen, als Lösungsmittel verwendet, zwar eine geringe Leitung verursachen, dabei jedoch ein verschiedenes Verhalten zeigen.“ Während noch 1893 Ostwald[3]) in seinem grossen klassischen Lehrbuch den nichtwässrigen Lösungsmitteln — in dem ca. 500 Seiten umfassenden Abschnitt „Elektrochemie“ — nur drei Seiten widmete und das gesamte überaus bescheidene Tatsachenmaterial mit den Worten einleitete: „Das Wasser nimmt in Bezug auf seine Fähigkeit, elektrolytische Lösungen zu bilden, oder Stoffe in Ionen zu spalten, eine ausgezeichnete Stellung ein, welche keinem andern Stoffe in annähernd gleichem Grade zukommt,“ — können wir heute mit der blossen Aufzählung der inzwischen, während des letzten Jahrzehntes, gemachten Experimentaluntersuchungen viele Druckseiten füllen! Heute wissen wir, dass Wasser allein es nicht tut, oder — um mit Faraday[4]) zu reden —: „Das Wasser ist also in dieser Beziehung nur eine unter einer sehr zahlreichen Klasse von Substanzen und keineswegs die alleinige und wesentliche.“ Es gibt eine nach Dutzenden zählende Schar von anorganischen und organischen Lösungsmitteln, denen die Fähigkeit zukommt, elektrolytische Lösungen zu bilden, — ja, noch mehr, gerade die am

[1]) Mém. Pét. Acad. **30**, No. 9 (1882).
[2]) Diese Zeitschr. **6**, 403 (1890).
[3]) Lehrbuch der allgemeinen Chemie **2**[1], 705 (1893).
[4]) (1833), vergl. Ostwalds Klassiker **86**, 64.

besten leitenden, die höchsten Leitfähigkeitswerte bietenden Lösungen gehören zur Klasse der nichtwässrigen Flüssigkeiten (z. B. flüssiges Ammoniak, Cyanwasserstoff, Nitrile, Aldehyde, Schwefeldioxyd). Eine Zusammenstellung der nichtwässrigen anorganischen Ionisierungsmittel habe ich[1]) bereits an einem andern Ort, bezw. in einem andern Zusammenhang gemacht. Die zahlreichen Anomalien, die in diesen Solvenzien zu Tage treten, oder mit andern Worten, die Sonderstellung, welche das Wasser einnimmt, indem die wässrigen Lösungen den denkbar einfachsten Fall und das günstigste, weil durchsichtigste Versuchsmaterial für die Prüfung der elektrolytischen Dissociationstheorie repräsentieren, dies alles ist von mir bereits früher dargelegt worden.

Die gegenwärtige Versuchsreihe erstreckt sich nur auf organische Lösungsmittel; sie ist eine direkte und konsequente Fortsetzung meiner Studien über nichtwässrige elektrolytische Lösungen[2]). Die Gesichtspunkte, die mich hierbei leiteten, sind wiederholt von mir betont worden: durch möglichst mannigfaltige Versuche eine möglichst präzise Antwort auf die Frage zu erreichen: ob und inwieweit die an dem Lösungsmittel Wasser gewonnenen Gesetzmässigkeiten und theoretischen Vorstellungen übertragbar sind auf andere ionisierende Solvenzien, die einem andern chemischen Typus angehören und mit andern chemischen Funktionen ausgestattet sind[3])?

Für die zur Ausführung gelangten Leitfähigkeitsmessungen wurden zahlreiche organische Lösungsmittel benutzt, die den mannigfachsten Körperklassen entlehnt wurden, und zwar kamen zur Anwendung:

1. Alkohole (Methylalkohol, Äthylalkohol);
2. Aldehyde (Acetaldehyd, Propionaldehyd, Isovaleraldehyd, Furfurol, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Anisaldehyd);
3. Säuren (Essigsäure, Thioessigsäure);
4. Säureanhydride (Essigsäureanhydrid, Isobuttersäureanhydrid);
5. Säurechloride und -bromide (Acetylchlorid, Acetylbromid);
6. Ester (Malonsäuredimethylester, Apfelsäurediäthylester, Cyanessigsäuremethylester, Cyanessigsäureäthylester, Salpetersäureäthylester);
7. Säureamide (Formamid);

---

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **30**, 149 ff. (1902).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2862 (1899); Zeitschr. f. anorgan. Chemie **25**, 209 (1900); **29**, 371 (1901); **30**, 145 (1902); Diese Zeitschr. **43**, 385 (1903). — Walden und Centnerszwer, Diese Zeitschr. **39**, 513 (1902); **42**, 432 (1903). — Centnerszwer, Diese Zeitschr. **39**, 217 (1902).

[3]) Diese Zeitschr. **39**, 513 ff. (1902); **43**, 385 (1903).

8. Nitrile (Acetonitril, Propionitril, Glykolsäurenitril, Milchsäurenitril, Bersteinsäurenitril, Benzonitril, Benzylcyanid);
9. Rhodanide (Methylrhodanid, Äthylrhodanid);
10. Senföle (Methylsenföl, Äthylsenföl, Phenylsenföl);
11. Nitroverbindungen (Nitromethan);
12. Nitrosodimethylin;
13. Äthylaldoxim;
14. Ketone (Aceton, Acetylaceton).

Schon aus dieser summarischen Aufzählung der Solvenzien kann entnommen werden, in welchem Umfang ich die Frage nach der dissociierenden Kraft der organischen Medien in Angriff genommen habe. Es sollten möglichst zahlreiche und mannigfaltige Solvenzien in die Untersuchung mit einbezogen werden, um einen — wenn auch nur orientierenden — Überblick über das Dissociationsvermögen der organischen Medien überhaupt zu gewinnen und zugleich die Rolle der Konstitution und der Natur der Bestandteile auf den Grad der elektrolytischen Dissociation, bezw. die Grösse der Leitfähigkeit des Elektrolyten zu klären. Parallel hiermit sollte eine Untersuchung physikalischer Eigenschaften der verschiedenen Solvenzien vorgenommen werden, um z. B. an der Hand der Veränderung der Dielektrizitätskonstanten zu ermitteln, ob und wie etwaige Beeinflussungen der letztern Werte durch gewisse Konfigurationsunterschiede und Gruppen sich wiederfinden lassen in den Zahlen der Leitfähigkeit und in dem Dissociationsgrade des Elektrolyten.

Bei der sehr grossen Zahl der zu untersuchenden Solvenzien war es ein selbstverständliches Gebot — wenn überhaupt die Untersuchung in absehbarer Zeit einen Abschluss finden sollte —, eine beschränkte Anzahl von Elektrolyten in den Kreis der Messungen zu ziehen. Hierzu gesellte sich noch der Umstand, dass die gewöhnlich verwendeten Salze (Halogenverbindungen der Alkalimetalle und der Metalle) wegen ihrer geringen Löslichkeit in sehr vielen der oben citierten Solvenzien aus der Zahl der Arbeitsobjekte zu streichen waren. Salze, wie $FeCl_3$, $AlBr_3$, die allerdings löslich sind, waren für den gedachten Zweck unbrauchbar, weil sie auf ganze Gruppen von Ionisierungsmitteln (z. B. Aldehyden etc.) chemisch einwirken, in mehr indifferenten Solvenzien jedoch keinen glatten Gang der Dissociation zeigen. Es erschien mir daher am geratensten, einen binären[1]) Elektrolyten zu wählen, erstens weil ein solcher auch in anorganischen Ionisierungsmitteln am ehesten zu Regel-

[1]) Vergl. Walden, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **25**, 223 (1900).

mässigkeiten führt, und zweitens weil unter diesen Elektrolyten ein Repräsentant noch am ehesten sich ermitteln lässt, der — bei chemischer Stabilität — durch eine genügende Löslichkeit in den verschiedenen Solvenzien und durch hohe Leitfähigkeitwerte ausgezeichnet ist.

Wenn nun ein und derselbe Elektrolyt, gewissermassen als ein „Normalelektrolyt" in allen genannten Ionisierungsmitteln unter gleichen Bedingungen gemessen würde, so hätte man den weitern Vorteil, mit Hilfe desselben Objektes und seiner Leitfähigkeitswerte eine einheitliche Grundlage für die Auswertung der dissociierenden Kraft aller verwendeten Solvenzien geschaffen zu haben. Es schien mir, dass auf diesem Wege am ehesten Resultate gewonnen werden könnten, die einen Vergleich des Dissociationsvermögens der verschieden gebauten Lösungsmittel unter einander ermöglichten, die aber auch einen Einblick in die Faktoren gestatten würden, welche die Ionisierungskraft jedes einzelnen Lösungsmittels bedingen. Als ein solches binäres Salz wurde das Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$, gewählt.

Die auszuführende Arbeit gliederte sich in folgende Abschnitte:

1. wurden die Lösungsmittel als solche möglichst eingehend studiert, um den Grad ihrer Reinheit zu bestimmen, sowie um die Frage zu entscheiden, ob und in welchem Masse den reinen „indifferenten" organischen Stoffen ein eigenes elektrisches Leitvermögen zugesprochen werden muss;

2. wurde zur weitern Charakterisierung der reinen Solvenzien die Dielektrizitätskonstante herangezogen, — einesteils wurde sie zur Kontrolle neu bestimmt, andernteils musste sie für zahlreiche Körper erstmalig ermittelt werden;

3. sollten die ermittelten Dielektrizitätskonstanten dazu benutzt werden, um einen etwaigen Zusammenhang zwischen ihnen und den zu bestimmenden Leitfähigkeiten, bezw. der dissociierenden Kraft des Mediums aufzudecken oder zu bestätigen;

4. wurde die elektrische Leitfähigkeit des bereits genannten „Normalelektrolyten" des Tetraäthylammoniumjodids, in allen Solvenzien gemessen, wobei besonders angestrebt wurde, die Endwerte der molekularen Leitfähigkeit experimentell zu erreichen;

5. konnten nun aus diesen Endwerten die Dissociationsgrade für die verschiedenen Verdünnungen errechnet werden;

6. wurde — als Gegenprobe — in einzelnen besonderes Interesse erheischenden Ionisierungsmitteln das Molekulargewicht des gelösten Elektrolyten bestimmt;

7. wurde noch bei mehrern Lösungsmitteln der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit beobachtet, um auch hierin einen Vergleich mit dem Verhalten der wässrigen Lösungen anstellen zu können.

Wegen des grossen Umfangs einer solchen Arbeit erforderte sie naturgemäss einen grossen Zeitaufwand; die Messungen erstreckten sich tatsächlich über mehrere Jahre (sie wurden bereits im Herbst 1900 begonnen) und sind daher mit dem Stempel aller derartigen Untersuchungsserien behaftet, nämlich, nicht in allen ihren Teilen gleichartig und mit derselben Genauigkeit durchgeführt zu sein: es galt erst, die „Tücke des Objektes“ zu überwinden, die Eigenarten der gewählten Lösungsmittel allmählich zu erkennen und ihren Einfluss auf die Genauigkeit der Ergebnisse zu eliminieren, — die Zahl und Natur der störenden Einflüsse ist eine sehr erhebliche und liegt in der Hauptsache bei den Solvenzien, weshalb denselben eine besondere Untersuchung gewidmet werden musste. —

Das bisher gewonnene Beobachtungsmaterial musste in mehrere Abschnitte zerlegt werden. Vorerst bringe ich den ersten Teil dieser jahrelangen Arbeit und gliedere ihn in die folgenden Abschnitte:

1. Rückblick auf die frühern Untersuchungen über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel; in diesem Rückblick habe ich mich bemüht, eine kurzgefasste, dabei möglichst vollständige Zusammenstellung der bisher ausgeführten (in genauen Einheiten definierten) elektrolytischen Messungen an den organischen Lösungen zu liefern, mit besonderer Bezugnahme auf die Ziele meiner eigenen Versuchsreihen.

2. Reinigung der organischen Solvenzien, Eigenleitfähigkeit und Ionenspaltung derselben.

3. Dielektrizitätskonstanten der organischen Solvenzien.

Erster Abschnitt.

Organische Lösungs- und Ionisierungsmittel, Rückblick auf die frühern Untersuchungen.

Erste Gruppe: **Alkohole.**

Die Klasse der Alkohole bildet die bisher am häufigsten und eingehendsten untersuchten organischen Ionisierungsmittel: zur Verwendung gelangten Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl- und Isobutylalkohol, Trimethylkarbinol, Isoamylalkohol, Äthylalkohol, Glyzerin und Benzylalkohol.

Elektrische Messungen der Leitfähigkeit von Salzen u.s.w. in absolutem Methylalkohol haben ausgeführt: Fitzpatrick[1]), welcher [an $LiNO_3$, $LiCl$, sowie $Ca(NO_3)_2$ und $CaCl_2$] die Rolle des Lösungsmittels auf das Leitvermögen studierte, Hartwig[2]) (Ameisen-, Essig- und Buttersäure), Paschkow[3]) [KJ, CdJ_2, $Ca(NO_3)_2$, Kalium- und Natriumacetat], Völlmer[4]), welcher sehr eingehend die Salze KJ, NaJ, CH_3COOK, CH_3COONa, $LiCl$ untersuchte, Holland[5]) (Nitrate von Li, NH_4, Na, K und Ca, sowie $NaCl$ neben Nichtelektrolyten), Kerler[6]) (Leitfähigkeit und Molekulargewicht von $LiCl$, $LiBr$, $NaBr$, KJ, CH_3COOK, NH_4NO_3; $CaCl_2$, $BaBr_2$), Carrara[7]) (Triäthylsulfinjodid, sowie[8]) $NaCl$, $NaBr$, NaJ; Na-Methylat, CH_3COONa, $NaOH$, CCl_3COONa; $LiCl$; KCl, KBr, KJ, KOH, Kaliummethylat; NH_3; $N(C_2H_5)_3$, $N(C_2H_5)_3H.OH$, $N(C_3H_7)_2H$ und $N(C_3H_7)_2H_2.OH$, NH_4Cl, NH_4Br, NH_4J, NH_4F; ferner das Chlorid, Bromid, Jodid und Hydrat des Tetraäthylammoniums, $N(CH_3)_4$; Chlorid, Bromid, Jodid und Hydrat des Trimethylsulfoniums, $S(C_2H_5)_3$; ausserdem die Säuren Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff; Essigsäure und Trichloressigsäure, ebenfalls[9]) Wasser). Die Studien Carraras repräsentieren die umfassendsten Messungen in absolutem Methylalkohol, jedoch scheinen die Grössen der Leitfähigkeit nicht ganz einwandfrei zu sein[10]).

Eine sehr sorgfältig ausgeführte Versuchsreihe verdanken wir Zelinsky und Krapiwin[11]), welche in absolutem und wässrigem Methylalkohol gemessen haben: KBr, KJ; $N(C_2H_5)_4J$; $N(CH_3)_4J$, $N(CH_3)_4Br$, NH_4Br, NH_4J; CdJ_2; $S(CH_3)_3J$; $S(C_2H_5)_3J$; $Sn(C_2H_5)_2J_2$; $Sn(C_2H_5)_3J$; u. a. auch Oxalsäure, Dimethylbernsteinsäure, Jodsäure, Trichloressigsäure.

Freie Säuren hatten schon vorher untersucht: Kablukoff[12]) (Salzsäuregas) und Schall[13]) (Salzsäuregas, Pikrinsäure, Oxalsäure, Dichloressigsäure); hiernach wäre die Arbeit Dennhardts[14]) (an der Ölsäure) zu nennen. Des weitern müssen noch citiert werden:

---

[1]) Phil. Mag. (5) **24**, 377 (1887).
[2]) Wied. Ann. **33**, 58 (1888); **43**, 838 (1891).
[3]) Dissertation, Charkow 1892. [4]) Wied. Ann. **52**, 328 (1894).
[5]) Wied. Ann. **50**, 263 (1893). [6]) Dissertation, Erlangen 1894.
[7]) Gazz. chim. **24**, II, 513 (1894). [8]) Gazz. chim. **26**, I, 119 (1896).
[9]) Gazz. chim. **27**, I, 422 (1897).
[10]) Vergl. z. B. Jones und Lindsay, Amer. Chem. Journ. **28**, 341 (1902).
[11]) Diese Zeitschr. **21**, 35 (1896); vergl. dazu Carrara, loc. cit. 680.
[12]) Diese Zeitschr. **4**, 432 (1889). — Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **23**, 408 (1891).
[13]) Diese Zeitschr. **14**, 705 (1894). [14]) Wied. Ann. **67**, 331 (1899).

Cattaneo[1]), der Quecksilberjodid untersuchte; Kahlenberg und Lincoln[2]), welche Ferrichlorid und Antimontrichlorid gemessen haben; Hardt[3]) (Kobaltsalze), Carrara und Levi[4]) (Jodkalium bei verschiedenen Temperaturen), Jones und Lindsay[5]) (KJ, NH_4Br, SrJ_2, CdJ_2, $LiNO_3$, $FeCl_3$) und Coffetti[6]), welcher die Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen für die Chloride von Lithium und Kadmium und die Jodide von Natrium und Kadmium ermittelte. Lobry de Bruyn und Jungius[7]) untersuchten die Hydrate von Nickelsulfat.

Die nachstehende Tabelle gibt einen Überblick über die bisher ermittelten Werte der spezifischen Leitfähigkeit des absoluten Methylalkohols, d. h. des möglichst gereinigten:

Temp.	Spez. Leitfähigkeit $\times 10^6$		Name des Forschers
	im Maximum	im Minimum	
15°	8·79	(Siem.), käuflich	Hartwig, Wied. Ann. **33**, 60 (1888)
	1·55	0·93 (Siem).	Holland, Wied. Ann. **50**, 263 (1893)
	10 (Siem.) für käufliches CH_3OH		Völlmer, Wied. Ann. **52**, 329 (1894)
18	1·2 bis 0·68 (Siem.)		Völlmer, Wied. Ann. **52**, 329 (1894)
18	1·74		Cattaneo, Rend. d. R. Ac. d. R. **72**, II, 63 (1895)
25	1·5	0·8 (Siem.)	Carrara, Gazz. chim. **26**, 124 (1896); **27**, I, 424 (1897)
25	1—2		Schall, Diese Zeitschr. **19**, 699 (1896)
25	4·4	2·6 (Siem.)	Zelinsky u. Krapiwin, Diese Zeitschr. **21**, 37 (1896); vergl. Gazz. chim. **27**, I, 424 (1897)
25	—	0·072 (Ohm)	Carrara, Gazz. chim. **27**, I, 433 (1897)
25	—	5·7 (Siem.)	Kahlenberg u. Lincoln, Journ. Phys. Chem. **3**, 26 (1899)
18	—	1·8 (Ohm)	Dennhardt, Wied. Ann. **67**, 329 (1899)
18	3·57	1·5 (Ohm)	Hardt, Dissertation 1901
25	—	10·7 (Siem.)	Patten, Journ. Phys. Chem. **6**, 561. 568 (1902)
25	—	2·3 (Siem.)	Jones u. Lindsay, Amer. Chem. Journ. **28**, 329 (1902)
25	—	2·2 (Ohm)	Carrara u. Levi, Gazz. chim. **32**, II, 42 (1902)
25	—	1·45 (Ohm)	Walden (siehe nachstehend II. Abschnitt)

Der geringste überhaupt erhaltene Wert der spezifischen Leitfähigkeit des Methylalkohols ist daher $\varkappa_{25} = 0{\cdot}072 \,.\, 10^{-6}$ (Ohm), während der geringste Durchschnittswert, der ohne besondere Vorsichtsmassregeln erreicht werden kann, $\varkappa_{25} = 1$ bis $1{\cdot}5 \,.\, 10^{-6}$ (Ohm) ist.

Noch häufiger als der Methylalkohol ist der sogenannte absolute Äthylalkohol als Lösungsmittel herangezogen und zur Ermittlung der Leitfähigkeitswerte benutzt worden. Indem ich auf die ältern Mess-

[1]) Wied. Beibl. **20**, 209 (1896). [2]) Journ. Phys. Chem. **3**, 26 (1899).
[3]) Dissertation 1901. [4]) Gazz. chim. **32**, II, 43 (1902).
[5]) Amer. Chem. Journ. **28**, 329 (1902). [6]) Gazz. chim. **33**, I, 56 (1903).
[7]) Akad. van Wetensch. te Amsterdam, Juli 1903, pag. 156.

ungen von Buff[1]) (am Quecksilberchlorid, dessen Leitfähigkeit und Elektrolyse) verweise, führe ich chronologisch folgende Autoren an: Vicentini[2]), welcher die Leitfähigkeit der Chloride des Lithiums, Ammoniums, Magnesiums, Calciums, Zinks, Kupfers und Kadmiums ermittelte, Fitzpatrick[3]) [$CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$; $LiCl$, $LiNO_3$; $FeCl_3$; $HgCl_2$; $MgCl_2$], Hartwig[4]) (Ameisen-, Essig- und Buttersäure), Kablukoff[5]) (Chlorwasserstoff), Paschkow (cf. Methylalkohol), Carrara[6]) (Triäthylsulfinjodid), Cattaneo[7]) ($CdBr_2$, CdJ_2; $HgCl_2$, HgJ_2; $FeCl_2$, $FeCl_3$; $NaBr$, NH_4Br, $LiCl$ u.s.w.), Völlmer[8]) [$NaCl$, NaJ, CH_3COONa; KJ, CH_3COOK; $LiCl$; $AgNO_3$; $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$], Kerler (1894; vgl. CH_3OH), Schall[9]) (Pikrinsäure, Oxalsäure, Dichloressigsäure) und Wildermann[10]) (Chlorwasserstoff, Dichlor- und Trichloressigsäure); Zelinsky und Krapiwin[11]) (Trimethylsulfinjodid), Walker und Hambly[12]) (Diäthylammoniumchlorid in 99%igem und wässrigem Alkohol), Hantzsch und Davidson[13]) (Diazoniumchlorid), Cohen[14]) (Kaliumjodid in absolutem und wässrigem Äthylalkohol), Dennhardt[15]) (Ölsäure und Oleate), Kahlenberg und Lincoln[16]) (Ferrichlorid und Antimontrichlorid), Hardt[17]) (Kobaltchlorid), Koppel[18]) (Chromichlorid), Hantzsch und Voegelen[19]) (Leitfähigkeit von echten und Pseudosäuren in absolutem und wässrigem Alkohol), Carrara und Levi[20]) (KJ bei verschiedenen Temperaturen), Jones und Lindsay[21]) (Leitfähigkeit von KJ; NH_4Br; SrJ_2; $LiNO_3$).

Für die Eigenleitfähigkeit des absoluten Äthylalkohols seien im Zusammenhang folgende Messungsergebnisse angeführt.

---

[1]) Lieb. Ann. **110**, 272 (1859). [2]) Wied. Beibl. **9**, 131 (1885).
[3]) Phil. Mag. (5) **24**, 378 (1887).
[4]) Wied. Ann. **33**, 58 (1888); **43**, 838 (1891).
[5]) Diese Zeitschr. **4**, 429 (1889).
[6]) Gazz. chim. **24**, II, 514 (1894).
[7]) Wied. Beibl. **18**, 365 (1894); **20**, 209 (1896).
[8]) Wied. Ann. **52**, 328 (1894). [9]) Diese Zeitschr. **14**, 701 (1894).
[10]) Diese Zeitschr. **14**, 231, 241, 267 (1894).
[11]) Diese Zeitschr. **21**, 45 (1896).
[12]) Journ. Chem. Soc. **71**, 66 (1897).
[13]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1626 (1898).
[14]) Diese Zeitschr. **25**, 29 ff. (1898).
[15]) Wied. Ann. **67**, 325 (1899). [16]) Journ. Phys. Chem. **3**, 26 (1899).
[17]) Dissertation, Erlangen 1901.
[18]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **28**, 461 (1901).
[19]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1002 ff. (1902).
[20]) Gazz. chim. **32**, II, 43 (1902).
[21]) Amer. Chem. Journ. **28**, 341 (1902).

Temp.	Spezifische Leitfähigkeit $\times 10^6$ im Maximum	im Minimum	Name des Forschers
18°	käufl. Präparat 1·8—2·0	möglichst gereinigtes = 0·2 bis 0·3	Kohlrausch, Pogg. Ann., Ergänzungsbd. **8**, 12 (1876)
18	—	0·126 (Sättigen mit Luft gibt diesen niedrigsten Wert)	Pfeiffer, Wied. Ann. **26**, 32 (1885)
15	käuflich 0·95	—	Hartwig, Wied. Ann. **33**, 60 (1888)
18	0·4—0·5.10⁻⁶ (beständig)	0·15 bis 0·25 (unbeständig)	Wildermann, Diese Zeitschr. **14**, 232 (1894)
ca. 20	—	0·5	Nernst, Diese Zeitschr. **14**, 659 (1894)
18	käuflich 1·2	im Mittel 0·11; nach ¼ Jahr Stehen 0·062	Völlmer, Wied. Ann. **52**, 329 (1894)
18	—	0·362	Cattaneo, loc. cit.
—	—	0·1	Schall, Diese Zeitschr. **19**, 699 (1896)
25	—	0·36	Walker u. Hambly, Journ. Chem. Soc. **71**, 62 (1897)
18	—	0·15	Cohen, Diese Zeitschr. **25**, 13. 28 (1898)
—	—	0·31	Hantzsch u. Davidson, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1626 (1898)
25	—	0·0077 (?)	Kahlenberg u. Lincoln, Journ. Phys. Chem. **3**, 26 (1899)
18	0·62 käuflich	0·25	Hardt, Dissertation 1901
25	—	0·2	Hantzsch u. Voegelen, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1002 (1902)
18	—	0·59	Roth, Diese Zeitschr. **42**, 214 (1902)
25	—	5·2	Patten, Journ. Phys. Chem. **6**, 568 (1902)
—	—	0·2	Jones u. Lindsay, Amer. Chem. Journ. **28**, 339 (1902)
25	—	1·3	Carrara u. Levi, Gazz. chim. **32**, II, 42 (1902)
25	—	0·4	Vorländer, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 272 (1903)
25	—	0·198 (Ohm)	Walden, siehe nachstehend II. Abschnitt
0	—	0·1487 (Ohm)	Walden, siehe nachstehend II. Abschnitt

Molekulargewicht und Dissociation.

In Methylalkohol, sowie in Äthylalkohol zeigen die Salze eine um so kleinere Molekulargrösse, je weiter die Verdünnung fortschreitet. Diese Ergebnisse wurden — entgegen den ursprünglichen Bestimmungen Raoults[1]) — festgestellt durch die mit sorgfältigst gereinigten Lösungsmitteln nach der Siedemethode ausgeführten Messun-

[1]) Compt. rend. **107**, 442 (1888).

gen von Beckmann[1]), Wölfer[2]), Jones[3]), Salvadori[4]), Kerler (loc. cit.), Piccini[5]), Landsberger[6]) u. a.

In einzelnen Fällen nimmt Wölfer auch Polymerisation an.

Hierbei resultierte jedoch, dass die Dissociationswerte α — einerseits ermittelt aus den Daten für die Leitfähigkeit, anderseits aus den Siedepunktsbestimmungen erhalten — keine befriedigende Übereinstimmung aufweisen (Wölfer, Völlmer[7]), Kerler).

Die Versuche, nach dem Verdünnungsgesetz die Ostwaldsche Konstante zu berechnen, ergaben sowohl für Methylalkohol (Völlmer), als auch Äthylalkohol (Wölfer) eine mit der Verdünnung zunehmende, bezw. abnehmende Grösse; zu dem gleichen Ergebnis gelangte auch Cattaneo[8]) für methyl-, äthyl- und amylalkoholische Lösungen, sowie Carrara[9]) für Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, n-Propylalkohol, Isopropylalkohol und Allylalkohol [$(C_2H_5)_3SJ$ gelöst], ebenso versagte das Gesetz in Äthylalkohol bei Anwendung des Kobaltchlorids (Hardt), dass auch wässrig-alkoholische Lösungen diesem Gesetz nicht gehorchen, wiesen Wakeman und Cohen nach.

Dementgegen konnte Wildermann[10]) an dem Beispiel der Trichloressigsäure zeigen, dass das Verdünnungsgesetz unter Umständen auch in alkoholischer Lösung gilt; Walker und Hambly[11]) führten den Nachweis, dass auch in wässrigem Alkohol (für das Salz Diäthylammoniumchlorid) das Verdünnungsgesetz in der von Rudolphi modifizierten Form zutrifft.

Um zu veranschaulichen, in welchen Grenzen die absoluten Grössen des Leitvermögens in den verschiedenen Alkoholen sich bewegen, setze ich die nachstehende Zusammenstellung hierher:

Triäthylsulfinjodid, $S(C_2H_5)_3J$ [nach Carrara, Gazz. chim. **24**, II, **504** (1894).

Lösungsmittel	Wasser	(Aceton)	Methylalkohol	Äthylalkohol	Allylalkohol	norm. Propylalkohol	Isopropylalkohol	Benzylalkohol	Isobutylalkohol	Isoamylalkohol	Trimethylkarbinol
μ_∞ bei 25°	107·6	(167·0)	134·0	54·0	32·0	26·0	22·0	2·5	3·0	2·0	0·5

[1]) Diese Zeitschr. **6,** 453 f. (1890).
[2]) Loc. cit. [Vergl. auch: Diese Zeitschr. **15,** 510 (1894)].
[3]) Diese Zeitschr. **31,** 114 ff. (1899); vergl. auch Jones und King, Amer. Chem. Journ. **19,** 753 (1897).
[4]) Gazz. chim. **26,** I, 237 (1896). [5]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **8,** 115 (1895).
[6]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **17,** 452 (1898).
[7]) Wied. Ann. **52,** 350, 355 (1894). [8]) Wied. Beibl. **20,** 209 (1896).
[9]) Gazz. chim. **24,** II, 512 ff. (1894). — Wied. Beibl. **19,** 473 (1895).
[10]) Diese Zeitschr. **14,** 271 (1894). [11]) Journ. Chem. Soc. **71,** 71 (1897).

Lithiumchlorid, *LiCl*.

Lösungsmittel	H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	norm. C_3H_7OH	Amylalkohol
μ_∞	110[1]) bei 25°	77·3 (25°)[1])	—	—	4·8[4]) bei 25°
	—	70·1 (18°)[2])	32·1 (18°)[2])	13·4 (15°)[3])	

Die Grenzwerte μ_∞ der molekularen Leitfähigkeiten von Salzen in Wasser und den Alkoholen stehen in folgenden Verhältnissen:

μ_∞ (in Wasser) : μ_∞ (in Methylalkohol) = 2·25 : 1 (Völlmer)
μ_∞ (in Wasser) : μ_∞ (in Äthylalkohol) = 2·93 : 1 (Völlmer)
μ_∞ (in Wasser) : μ_∞ (in Propylalkohol) = (6—7) : 1 (Schlamp)

$$\frac{\mu_\infty \text{ (Äthylalkohol)}}{\mu_\infty \text{ (Propylalkohol)}} = \text{ca. } 2 \text{ (Schlamp).}$$

Ein ganz anderes Verhalten zeigen die Säuren; zur Veranschaulichung setze ich hierher:

	Chlorwasserstoff in						
	H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	Propylalkohol	Isobutylalkohol	Isoamylalkohol	Ameisensäure
μ_∞	384 bei 18° (Kohlrausch)	131[5]) bei 25°	52[6]) bei 18°	> 10[7]) bei 25°	> 4[7]) bei 25°	~ 1[7]) bei 25°	> 31[8]) bei 25°

Überführungszahlen.

Die Überführungszahlen in Alkoholen sind wiederholt einer Ermittlung zugeführt worden. Die ersten Messungen verdanken wir dem genialen Schöpfer dieser Zahlen, Hittorf[9]), welcher in absolutem Äthylalkohol die Salze Jodzink, Chlorzink und Jodkadmium, in Amylalkohol dagegen Jodkadmium auf die Überführung untersuchte und erhebliche Unterschiede gegenüber gleich starken wässrigen Lösungen konstatierte. Darnach griff Lenz[10]) das Problem auf, studierte wässrig-alkoholische Lösungen und fand für Jodkalium in H_2O die Zahl 0·52,

[1]) Carrara, Gazz. chim. **26**, I, 138 (1896); **27**, I, 212 (1897).
[2]) Völlmer, Wied. Ann **52**, 354 (1894).
[3]) Schlamp, Diese Zeitschr. **14**, 283 (1894).
[4]) Andrews und Ende, Diese Zeitschr. **17**, 136 (1895).
[5]) Carrara, Gazz. chim. **26**, I, 167 (1896). — Vergl. auch Kablukoff, Diese Zeitschr., loc. cit. und Schall, Diese Zeitschr. **14**, 705 (1894).
[6]) Wilderman, Diese Zeitschr. **14**, 242 (1894).
[7]) Kablukoff, Diese Zeitschr. **4**, 431 (1889); Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **23**, 409 (1891).
[8]) Zanninovich-Tessarin, Diese Zeitschr. **19**, 258 (1896).
[9]) Ostwalds Klassiker **23**, 105 ff.
[10]) Mém. de l'Acad. de St. Pétersb. **7**, 30 (1882).

in 75% Alkohol — 0·514, also praktisch identisch, so dass er zu dem Schluss kommt: „Die Überführungszahlen des Jods in Lösungen von Jodkalium sind weder von der Stärke der Lösungen, noch von derjenigen des Alkohols abhängig.“

Campetti[1]) erweiterte das bisherige Material, indem er die Überführungszahlen des Anions für $LiCl$ und $AgNO_3$ in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol bestimmte; er fand in:

	H_2O	C_2H_5OH	CH_3OH
für $LiCl$	0·701	0·71	0·64
„ $AgNO_3$	0·518	0·51	0·47

Während nun die Zahlen für Wasser und Äthylalkohol nahezu miteinander identisch sind, fallen die Werte in Methylalkohol aus der Reihe heraus, wodurch nach Campetti der Einfluss des Lösungsmittels auf die Ionengeschwindigkeit nachgewiesen ist. — Zu entgegengesetzten Resultaten gelangte Cattaneo[2]); er fand:

	in H_2O	in Glycerin
für $NaCl$	0·66	0·64
„ NH_4Cl	0·51	0·57

Die Differenzen werden für so klein angesehen, dass der Schluss berechtigt ist, den Einfluss des Lösungsmittels auf die Wanderungsgeschwindigkeit als innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler liegend anzunehmen. Solches ergibt sich noch evidenter aus der folgenden Tabelle Cattaneos:

Wanderungsgeschwindigkeit des Chlors der Salzsäure in:

H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	Amylalkohol	Glycerin	Alkohol + $CHCl_3$	Äther + Alkohol + $CHCl_3$
0·224	0·236	0·205	0·24	0·237	0·209	0·217

Auch hieraus ist ersichtlich, dass der Einfluss des Lösungsmittels sicher sehr klein ist.

Innerhalb derselben Unterschiede bewegen sich die Zahlen Bogdans[3]) für wässrig-alkoholische Lösungen und Bromkalium; er fand:

	in Wasser	in 25% Alkohol	in 50% Alkohol
im Mittel	0·496	0·502 (0·5—0·504)	0·501 (0·497—0·506)

[1]) Wied. Beibl. **18**, 942 (1894).
[2]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **17**, 137 (1898).
[3]) Diese Zeitschr. **37**, 686 ff. (1901).

Eisenstein[1]) fand für Natriumchlorid folgende Überführungszahlen des Na:

z. B.	in Wasser	10 % Alkohol	30 % Alkohol	40 % Alkohol
	0·395	0·401	0·418	0·422

Dass eine Beeinflussung der Überführungszahlen durch das reine Medium tatsächlich stattfindet, beweisen auch die Messungen Mathers[2]) am Silbernitrat, $AgNO_3$; er fand für das Anion:

	in absolut. Alkohol	in 49·7 % Alkohol	in Wasser
(v = 10)	0·594	0·532	0·533

Angeschlossen seien hier auch die Untersuchungsergebnisse von Schlundt[3]) am Silbernitrat und Pyridin und Acetonitril, wobei die grosse Rolle der Konzentration besonders augenscheinlich wird.

Schlundt fasst seine Ergebnisse über die Wanderungsgeschwindigkeit des Silberions in folgende Daten zusammen, wobei die Werte in Wasser nebenangesetzt sind:

gelöst in	v = Anzahl Liter, enthaltend 1 Mol $AgNO_3$					
	1	2	4	10	35	40
H_2O	0·500	0·483	0·473	—	—	0·475
Acetonitril	0·383	—	0·422	0·448	0·473	—
Pyridin	0·326	0·342	—	0·390	—	0·440
(Äthylalkohol)	—	—	—	0·405	—	—

Wir erkennen aus diesen tabellierten Überführungszahlen, dass die Differenzen um so grösser sind, je konzentrierter die Lösungen sind: die Zahlen nähern sich einander um so mehr, je verdünnter die Salzlösung ist. Diese Rolle der Verdünnung dürfte am ehesten auf die in zahlreichen Fällen nachgewiesene Polymerie der Salzmolekel und der damit zusammenhängenden und von der Verdünnung abhängigen stufenweisen Dissociation, sowie auf die Bildung von Associationsprodukten zwischen Lösungsmittel und gelöstem Salz zurückzuführen sein, wobei die Ionen des Salzes sogar zu Komplexen sich umbilden können.

Schliesslich sei noch auf die soeben erschienene Untersuchung von Carrara[4]) verwiesen; dieser Forscher bestimmte die Überführungszahlen in Methylalkohol für: $AgNO_3$, $Cu(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$, $LiNO_3$; $AgClO_3$, $Cu(ClO_3)_2$, $Cd(ClO_3)_2$, $LiClO_3$; $CuCl_2$, $CdCl_2$; CdJ_2, LiJ, $N(C_2H_5)_4J$,

[1]) Dissertation, Berlin 1902.

[2]) Amer. Chem. Journ. **26**, 486 (1901).

[3]) Journ. Phys. Chem. **6**, 159 (1902).

[4]) Gazz. chim. **33**, I, 241 (1903). — Chem. Centralbl. 1903, II, 176.

$S(CH_3)_3J$; Kupfer-, Kadmium- und Lithiumacetat und $CuSO_4$. Es ergab sich — analog den frühern Arbeiten — dass die Überführungszahlen stark von der Konzentration abhängen; die Polymerisation der Salze ist in Methylalkohol grösser als in Wasser, und die Überführungszahlen in verschiedenen Medien nähern sich mit der Verdünnung demselben Grenzwert.

Die höhern Homologen des Methylalkohols haben keine ausgedehnte Verwendung gefunden. Hartwig[1]) untersuchte in normalem Amylalkohol die Leitfähigkeit der Ameisensäure, Essig- und Buttersäure; Kablukoff[2]) benutzte den Isobutyl- und Isoamylalkohol, sowie Propylalkohol (für das Salzsäuregas); Schlamp[3]) ermittelte die Löslichkeit, Leitfähigkeit und Molekulargrösse von Salicylsäure, Lithium- und Calciumchlorid, Natriumjodid und Lithiumsalicylat in Propylalkohol, während die Salicylsäure praktisch ein Nichtleiter war, ergaben die Salze relativ erhebliche, fünf- bis siebenmal geringere Werte als in Wasser; Schall[4]) prüfte die Pikrinsäure in Isobutylalkohol, während Carrara[5]) parallele Leitfähigkeitsbestimmungen des Triäthylsulfinjodids in Propylalkohol, Isopropylalkohol, Isobutylalkohol, Trimethylkarbinol, Amylalkohol, Allylalkohol und Benzylalkohol anstellte, auch Schall[6]) untersuchte benzylalkoholische Lösungen der Pikrinsäure, während Lincoln[7]) das Ferrichlorid in Benzylalkohol auf das Leitvermögen studierte. Mit Lösungen in (Iso-)Amylalkohol hat auch Cattaneo[8]) gearbeitet (HgJ_2), wogegen Andrews und Ende[9]) in diesem Alkohol die Löslichkeit, die Leitfähigkeit und die Molekulargrösse des Lithiumchlorids bestimmten; anderseits untersuchte Dennhardt[10]) amylalkoholische Lösungen der Ölsäure, während Hardt[11]) das Verhalten des kristallisierten Kobaltchlorids in Amylalkohol prüfte.

Der Allylalkohol wurde auch noch von Lincoln (für $FeCl_3$ als Elektrolyt) und Coffetti[12]) (für $NaBr$, $NaCl$, NaJ) als Ionisierungsmittel verwendet. Jones und Lindsay[13]) ermittelten die elektrische Leitfählgkeit des Strontiumjodids in Propylalkohol.

---

[1]) Wied. Ann. **33**, 48 (1888); **43**, 838 (1891).
[2]) Diese Zeitschr. **4**, 432 (1889). — Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **23**, 409 (1891).
[3]) Diese Zeitschr. **14**, 272 (1894).
[4]) Diese Zeitschr. **14**, 707 (1894).
[5]) Gazz. chim. **24**, II, 504 (1894).
[6]) Diese Zeitschr. **19**, 700 (1896).
[7]) Journ. Phys. Chem. **3**, 463 (1899).
[8]) Wied. Beibl. **20**, 209 (1896).
[9]) Diese Zeitschr. **17**, 136 (1895).
[10]) Wied. Ann. **67**, 329 (1899).
[11]) Dissertation, Erlangen 1901.
[12]) Gazz. chim. **33**, I, 60 (1903).
[13]) Amer. Chem. Journ. **28**, 353 (1902).

Hinsichtlich des Glycerins erinnere ich an die Arbeiten von Cattaneo[1]) (verschiedene Chloride, Bromide u. s. w.), Stark[2]) (*NH_4Cl*, *$CuSO_4$*) und di Ciommo[3]) (*NaOH* und *KOH*).

Für die Eigenleitfähigkeit dieser höhern Alkohole liegen folgende Daten vor:

Propylalkohol:	spez. Leitfähigkeit bei	15°	$= 0{\cdot}26$ bis $0{\cdot}079 . 10^{-6}$	(Schlamp, loc. cit.)
	„	„ —	$= 0{\cdot}8 . 10^{-7}$	(Jones u. Lindsay)
norm. Amylalkohol	„	„ 17	$= 0{\cdot}0688 . 10^{-6}$	(Hartwig, loc. cit.)
(Iso-)Amylalkohol	„	20	$= 0{\cdot}3$ „	(Nernst, Diese Zeitschr. **14**, 659 [1894])
„	„	„ 25	$= 0{\cdot}452$ „	(Andrews u. Ende, l. c.)
„	„	„ 18	$= 3{\cdot}33$ „	(Cattaneo, loc. cit.)
„	„	„ 18	$= 0{\cdot}18$ „	(Dennhardt, loc. cit.)
„	„	„ 20	$= 0{\cdot}07$ „	(Hardt, loc. cit.)
Allylalkohol	„	„ 25	$= 6{\cdot}5$ „	(Lincoln, loc. cit.)
Benzylalkohol	„	„ 25	$= 1{\cdot}76$ „	(Lincoln).

Aus den Versuchen von Schlamp (loc. cit.) in Propylalkohol ergibt sich, dass — nach Siedeversuchen — einige Stoffe (salicylsaures Lithium) eine Zusammenlagerung (Polymerisation), andere aber normale (gleichsam elektrolytisch undissociierte) Molekeln geben (Salicylsäure, Natriumjodid, Lithiumjodid). Anderseits ergeben die Leitfähigkeitsbestimmungen eine erhebliche Ionenspaltung, so dass die nach beiden Methoden ermittelten α-Werte keine Übereinstimmung ergeben. Die Endwerte der molekularen Leitfähigkeit in Propylalkohol sind nach Schlamp (bei 15·2°) z. B.:

für $LiCl: \mu_\infty = 13{\cdot}4$ (in Wasser: $\mu_\infty = 91{\cdot}1$)
$NaJ: \mu_\infty = 18{\cdot}9$ (in Wasser: $\mu_\infty = 96{\cdot}6$)

Zweite Gruppe: **Aldehyde**, inkl. Cineol.

Unter den Aldehyden sind als Ionisierungsmittel untersucht worden: Acetaldehyd, Paraldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Zimmtaldehyd (Cineol) und Furfurol. Die Leitfähigkeit in Lösungen des Acetaldehyds wurde erstmalig von mir[4]) (Jod als Elektrolyt), alsdann noch von Coffetti[5]) (für *LiCl* und *HCl*) bestimmt; mit Paraldehyd hat Lincoln[6]) Messungen an *$FeCl_3$* und *$SbCl_3$* und Coffetti[5]) Messungen an *LiCl* und *HCl* ausgeführt. Benzaldehyd diente Kahlenberg und

---

[1]) Wied. Beibl. **18**, 364 (1894). [2]) Jahrb. d. Elektrochemie **8**, **113** (1902).
[3]) Jahrb. d. Elektrochemie **8**, 112 (1902). — Vergl. auch die Messungen an wässrigem Glycerin: Massoulier, Compt. rend. **130**, 773 (1900).
[4]) Diese Zeitschr. **43**, 416 (1903).
[5]) Gazz. chim. **33**, I, 63 (1903). [6]) Journ. Phys. Chem. **3**, 464 (1899).

Lincoln[1]) als Ionisierungsmittel für Ferrichlorid und Sackur[2]) für Chlorwasserstoff, Salicylaldehyd wurde von Lincoln[3]) ($FeCl_3$), Zimtaldehyd und Cineol von Sackur[2]) (für HCl) herangezogen. Furfurol endlich ist von Euler[4]) (für $NaCl$, $NaBr$ und KJ), sowie von Lincoln[3]) (für $FeCl_3$) verwendet und auf das Ionisierungsvermögen geprüft worden.

Die spezifische Leitfähigkeit der reinen Aldehyde beträgt:

für Acetaldehyd	bei 0°	$= 2{\cdot}7 \,.\, 10^{-6}$	(Walden, loc. cit.)
Paraldehyd	„ 25	$= 3{\cdot}4 \,.\, 10^{-7}$	(Lincoln, loc. cit.)
Benzaldehyd	„ 25	$= 4{\cdot}5$ „	(Kahlenberg u. Lincoln, loc. cit.)
	„ 25	$= 1{\cdot}0 \,.\, 10^{-6}$	(Patten, Journ. Phys. Chem. **6**, 568 [1902])
Salicylaldehyd	„ 25	$= 5{\cdot}98$ „	(Lincoln, loc. cit.)
Furfurol	„ 25	$= 2{\cdot}4 \,.\, 10^{-5}$	(Lincoln, loc. cit.).

Dritte Gruppe: **Säuren.**

Als Lösungsmittel bei Leitfähigkeitsmessungen sind bisher verwendet worden: Die Ameisensäure und die Essigsäure, sowie Benzoësäure.

Ameisensäure. Die dissociierende Kraft der Ameisensäure ist eingehend von Zanninovich-Tessarin[5]) untersucht worden, indem am Chlorkalium und Chlornatrium, sowie am Chlorwasserstoff und Trichloressigsäure die Leitfähigkeit, sowie das Molekulargewicht nach der Gefriermethode ermittelt wurden. Novàk[6]), sowie Dampier Wheatham[7]) haben die Leitfähigkeit des Wassers in Ameisensäure studiert, während Carrara und Levi[8]) Jod- und Chlorkalium bei verschiedenen Temperaturen gemessen haben.

Für die Eigenleitfähigkeit der reinen Ameisensäure liegen folgende Daten vor:

Spezifische Leitfähigkeit $\times 10^4$	bei t^0	Name des Forschers
4·69 6·473 7·992	0 18 30	Hartwig, Wied. Ann. **33**, 58 (1888); **43**, 828 (1891)
im Minimum 0·4	+ 8·39 (Schmelzp.)	Saposchnikoff, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **25**, 629 (1893)
im Maximum 7·05 im Minimum 2·911	25 25	Zanninovich-Tessarin, loc. cit.
reine Säure im Minimum 0·15	+ 8·52 (Schmelzp.)	Novàk, loc. cit.
0·1705 (Schmelzpunkt 7·4°)	17	Carrara u. Levi, loc. cit.

[1]) Journ. Phys. Chem. **3**, 28 (1899). [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1248 (1902).
[3]) Loc. cit. [4]) Diese Zeitschr. **28**, 622 (1899). [5]) Diese Zeitschr. **19**, 254 (1896).
[6]) Phil. Mag. (5) **44**, 9 (1897). [7]) Loc. cit. 1 ff. (1897). [8]) Gazz. chim. **32**, II, 44 (1902).

Zur Illustration der absoluten Leitfähigkeitswerte von Salzen in Ameisensäure rekapituliere ich einige Daten von Zanninovich-Tessarin, die bei 25° erhalten wurden:

KCl				*NaCl*			
$v =$	32	1024	∞	$v =$	32	1024	∞
$\mu =$	40·7	(57·76)	60·78	$\mu =$	37·4	(52·02)	47·51

Hierbei sei noch hervorgehoben, dass die aus der Leitfähigkeit gewonnenen α-Werte ziemlich grosse Differenzen geben mit den nach der Gefriermethode erhaltenen Werten, sowie dass das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz ebenfalls keine konstanten K-Werte liefert.

Die reine **Essigsäure** als dissociierendes Solvens ist benutzt worden von Jones[1]) zur Leitfähigkeitsbestimmung der Schwefelsäure, von Konowaloff[2]) zum Studium der Lösungen von Anilin (auch die Gefrierpunkte dieser Lösungen wurden ermittelt), Methylanilin, Toluidin, Dimethylanilin als Elektrolyte, von Cattaneo[3]) (Lösung von Quecksilberjodid in Essigsäure), Völlmer[4]) (essigsaures Kalium gelöst in Essigsäure), und Patten[5]), welcher die molekulare Leitfähigkeit von Pyridin und Essigsäure (auch die Gefrierpunkte) ermittelte und für Lösungen von Anilin, Amylamin, Isobutylamin, Dimethylanilin und Chinolin die spezifische Leitfähigkeit bestimmte.

Die Eigenleitfähigkeit der reinsten Essigsäure sei durch folgende Zahlen illustriert:

$= 0{\cdot}4 \, . \, 10^{-7}$ (Kohlrausch, Pogg. Ann., Ergänzungsband **8**, 13 [1878])
$= 0{\cdot}118 . 10^{-6}$ (Cattaneo, loc. cit.)
$= < 2 \, . \, 10^{-8}$, Schmelzpunkt $+ 16{\cdot}59^{\circ}$ (Patten, loc. cit.), für $t = 25^{\circ}$.

Mit der **Propionsäure** und **Buttersäure** als Ionisierungsmittel hat Konowaloff (loc. cit.) Versuche angestellt und die spezifische Leitfähigkeit von Anilin in diesen Solvenzien bestimmt[6]).

Dass die *o*-**Nitrobenzoesäure** in geschmolzenem Zustande Natriumsalze (z. B. geglühte Soda) auflöst, und diese Lösung ein Stromleiter

[1]) Amer. Chem. Journ. **16**, 13ff. (1894).
[2]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **24**, 440 (1892); **25**, 192 (1893).
[3]) Wied. Beibl. **20**, 209 (1896).
[4]) Diese Zeitschr. **29**, 187 (1899).
[5]) Journ. Phys. Chem. **6**, 554 (1902).
[6]) In Bezug auf Butter-, Isobutter- und Valeriansäure vergl. auch Euler, Diese Zeitschr. **28**, 621 (1899).

ist, der elektrolysiert werden kann, wiesen Schall und Klien[1]) nach; analog verhält sich die geschmolzene Benzoesäure, welche benzoesaures Natrium löst und eine elektrolytische Zersetzung ermöglicht (Schall[1])).

Die Leitfähigkeitswerte, namentlich in Essigsäure, zeigen ganz eigenartige Änderungen, indem die molekulare Leitfähigkeit mit wachsender Verdünnung abnimmt; die nach der Gefriermethode in Ameisensäure (Zanninovich-Tessarin) und Essigsäure (Zanninovich-Tessarin; Beckmann[2])) ermittelten Molekulargrössen weisen auf eine Polymerisation hin.

Vierte Gruppe: **Ester.**

An Estern sind bisher zur Verwendung gekommen: die Äthylester von Essigsäure, Chloressigsäure, Cyanessigsäure, Benzoesäure, Acetessigsäure und Oxalsäure, sowie Schwefelsäuredimethylat.

In Äthylacetat bestimmten Kahlenberg und Lincoln[3]) die elektrische Leitfähigkeit von Ferrichlorid, Antimontrichlorid, Wismuttrichlorid und Stannochlorid; in Chloressigsäureäthylester ermittelte Lincoln[4]) das Leitvermögen des Ferrichlorids, Antimontrichlorids und Kupferchlorids; ebenfalls Lincoln[4]) studierte die dissociierende Kraft: des Cyanessigsäureäthylesters (am $AgNO_3$, $FeCl_3$ und $CuCl_2$), Äthylbenzoats (am Ferrichlorid) und Äthyloxalats (am Ferrichlorid), während der Acetessigsäureäthylester von Kahlenberg und Lincoln[3]) (am $FeCl_3$, $SbCl_3$, $BiCl_3$, $AsCl_3$, PCl_3, $SnCl_4$ und $HgCl_2$) geprüft worden ist. — Die Leitfähigkeitswerte sind durchweg klein, relativ gross sind sie für $FeCl_3$ in Acetessigsäureester ($v = 503{\cdot}56$, $\mu_{25} = 23{\cdot}43$); am höchsten sind sie in dem von mir[5]) untersuchten Schwefelsäuredimethylester.

Die spezifische Leitfähigkeit dieser Ester beträgt bei 25°:

für $CH_3COOC_2H_5$	$= 4{\cdot}5 \,.\, 10^{-7}$	(Kahlenberg u. Lincoln)
$CH_2ClCOOC_2H_5$	$= 1{\cdot}7 \,.\, 10^{-6}$	(Lincoln)
$CH_2CNCOOC_2H_5$	$= 3{\cdot}7 \,.\, 10^{-7}$	(Lincoln)
$C_6H_5COOC_2H_5$	$= 1{\cdot}8 \,.\, 10^{-7}$	(Lincoln)

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 257 (1898). — Schall, Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 102 (1899).

[2]) Diese Zeitschr. **6**, 450 (1890). — *Na*-Acetat ist dissociiert. — Vergl. auch Jones, Amer. Chem. Journ. **16**, 18 (1894).

[3]) Journ. Phys. Chem. **3**, 27f. (1899).

[4]) Journ. Phys. Chem. **3**, 465f. (1899).

[5]) Zeitschr. anorgan. Chemie **29**, 388 (1902).

für $CH_3COCH_2.COOC_2H_5 = 4 \,.\, 10^{-8}$ (Kahlenberg u. Lincoln)

$COOC_2H_5$
|
$COOC_2H_5$ $= 7{\cdot}12.10^{-7}$ (Lincoln)

$SO_2(OCH_3)_2 = 2{\cdot}9 \,.\, 10^{-6}$ (Walden).

Fünfte Gruppe: **Äthyläther** $(C_2H_5)_2O$.

Schon Lenz[1]) beobachtete, dass in ätherischer Lösung Stoffe (z. B Pikrinsäure) keine messbare Leitfähigkeit aufweisen. In der Folge hat sich gezeigt, dass sämtliche Elektrolyte in Äther auffallend geringe Leitfähigkeitswerte besitzen, die zudem noch Abnormitäten in Bezug auf ihr Verhalten bei zunehmender Temperatur und Verdünnung erkennen lassen.

Kablukoff[2]) hat ätherische Lösungen des Chlorwasserstoffs untersucht und fand eine Abnahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung. Sehr zahlreiche Objekte sind von Cattaneo[3]) in Äther gemessen worden: Chlorwasserstoff, Salicylsäure, Amylnitrit, Kadmiumjodid und -bromid, Ferro- und Ferrichlorid, Quecksilberchlorid und -jodid, Zinnjodür, Aluminiumchlorid, Chloralhydrat, Amylalkohol, Platin- und Goldchlorid, welche einen negativen Temperaturkoeffizienten haben. Maltby[4]) hat ebenfalls Chlorwasserstoff in Äther (sowie Trichloressigsäure) bis auf hohe Temperaturen hinauf untersucht und ebenfalls einen negativen Temperaturkoeffizienten konstatiert. Die Pikrinsäure wurde von Schall[5]) auf ihre Elektrolytnatur geprüft, wobei eine nicht mehr messbare Leitfähigkeit konstatiert wurde, während von mir[6]) ätherische Jodlösungen gemessen wurden.

Für die Eigenleitfähigkeit des Äthers habe ich nur eine Angabe finden können; Kohlrausch[7]) gibt an, dass die spezifische Leitfähigkeit kleiner ist als $0{\cdot}8.10^{-8}$; nach meinen Messungen ist dieselbe erheblich kleiner als 10^{-8}.

Nach Cattaneo (loc. cit.) findet sich das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz nicht bestätigt.

---

[1]) Mém. de St. Pétersb. No. 9, 30 (1882).

[2]) Diese Zeitschr. **4**, 431 (1889). — Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **23**, 401 (1891).

[3]) Wied. Beibl. **17**, 770. 1085 (1893); **18**, 219. 365 (1894); **20**, 208 (1896).

[4]) Diese Zeitschr. **18**, 154 (1895).

[5]) Diese Zeitschr. **19**, 700 (1896).

[6]) Diese Zeitschr. **43**, 416 (1903).

[7]) Pogg. Ann., Ergänzungsbd. **8**, 13 (1878).

Sechste Gruppe: **Nitrile.**

Cyan, $(CN)_2$, und Cyanwasserstoff, HCN, sind neuerdings von Centnerszwer[1]), sowie von Kahlenberg und Schlundt[2]) als Ionisierungsmittel eingehend studiert worden.

Beginnend mit dem Acetonitril (Methylcyanid) sind noch Propionitril, Butyronitril, Benzonitril geprüft worden.

In Acetonitril, CH_3CN, untersuchten erstmalig Dutoit und Friderich[3]) die Leitfähigkeit (an den Salzen $AgNO_3$, $LiCl$, NH_4CNS, NaJ, $HgCl_2$, CdJ_2, $Co(NO_3)_2 + 6\,H_2O$, $Co(NO_3)_2 + 2\,H_2O$, salicylsaures Lithium, sowie Benzoesäure); von mir[3]) wurde Dimethylpyron darin gemessen.

Propionitril, C_2H_5CN, wurde zuerst von Dutoit und Aston[4]) verwendet und darin die Salze NH_4CNS, $HgCl_2$, $AgNO_3$ $NaBr$, CdJ_2, $CdBr_2$ und salicylsaures Lithium gemessen; alsdann bestimmten nochmals Dutoit und Friderich (loc. cit.) die Leitfähigkeit des $AgNO_3$ in demselben; die letztern Forscher haben auch Butyronitril in die Untersuchung genommen und Lösungen von Silbernitrat und Jodnatrium gemessen.

Mit Propionitril als Lösungsmittel hat letzthin auch Coffetti[5]) gearbeitet und das Leitvermögen von $LiCl$, NaJ und CdJ_2 darin ermittelt.

Benzonitril wurde gleichzeitig von Lincoln[6]) (am $AgNO_3$) und von Euler[7]) (am Brom- und Jodnatrium) auf das Dissociationsvermögen geprüft.

Die Nitrile, namentlich die ersten Repräsentanten, sind vorzügliche Ionisatoren. Die Molekulargewichte der gelösten Salze weisen jedoch Anomalien auf; während z. B. in Acetonitril das Silbernitrat ein kleines Molekulargewicht ergibt (entsprechend der elektrolytischen Spaltung) zeigt dasselbe Salz in Benzonitril eine erheblich grössere Molekulargrösse, d. h. scheint polymerisiert[8]) zu sein.

---

[1]) Diese Zeitschr. **39**, 217 (1902).

[2]) Journ. Phys. Chem. **6**, 447 (1902); vergl. dazu Walden, Diese Zeitschr. **43**, 389 (1903). — Vergl. auch Diese Zeitschr. **43**, 444 (1903).

[3]) Bull. Soc. Chim. (3) **19**, 326 (1898). — Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4194 (1901).

[4]) Compt. rend. **125**, 241 (1897). [5]) Gazz. chim. **33**, I, 65 (1903).

[6]) Journ. Phys. Chem. **3**, 469 (1899).

[7]) Diese Zeitschr. **28**, 622 (1899).

[8]) Werner, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **15**, 31 (1897) und Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. **6**, 46ff. (1902).

Zu erwähnen ist noch, dass das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz (nach Dutoit und Friderich, loc. cit.) in Acetonitril eine annähernde Gültigkeit zeigt: Die Konstante K nimmt mit steigender Verdünnung erheblich ab. Über die Wanderungsgeschwindigkeit im Acetonitril: vergl. S. 115.

Die spezifische Leitfähigkeit der Nitrile bei 25° wird durch folgende Daten illustriert:

Cyan, $(CN)_2$		$= < 0{\cdot}7.10^{-8}$	(Centnerszwer, loc. cit.)
Cyanwasserstoff	im Min.	$= 0{\cdot}496.10^{-6}$	(Centnerszwer, loc. cit.)
	im Min.	= 0·473 „ ;	(Kahlenberg u. Schlundt, l. c.)
Acetonitril	von 0·2 bis 1·9	„	(Dutoit u. Friderich, loc. cit.)
Propionitril		= 0·2 „	(Dieselben)
Butyronitril		= 0·12 „	(Dieselben)
Benzonitril		= 0·94 „	(Patten, Journ. Phys. Chem. 6, 568 [1902])
Benzonitril		= 0·19 „	(Lincoln, loc. cit.).

Siebente Gruppe: **Nitroverbindungen.**

Nitromethan, CH_3NO_2, wurde von Coffetti[1]) als Lösungsmittel benutzt, um bei verschiedenen Verdünnungen und Temperaturen das Leitvermögen des Lithium- und Kadmiumjodids zu ermitteln. Nitroäthan als Ionisierungsmittel erwähnen nebenbei Dutoit und Aston[2]), ohne einen Beleg zu geben. Amylnitrit hat Lincoln[3]) geprüft (an der Hand des Ferrichlorids).

Unter den Nitrokörpern der aromatischen Reihe sind gemessen worden:

1. Nitrobenzol, von Kahlenberg und Lincoln[4]), welche darin Ferrichlorid, Antimontrichlorid, Arsentrichlorid und Phosphortrichlorid auf das Leitvermögen untersuchten und zugleich nach der Gefriermethode die Molekulargrössen ermittelten, — die letztern Werte stehen nicht im Einklang mit den erstern, bezw. weisen auf eine Polymerie der Molekeln (von $FeCl_3$, $SbCl_3$, $SnCl_4$) hin; Lincoln[3]) untersuchte Wismuttrichlorid und Aluminiumchlorid, — hierbei sei daran erinnert, dass die Aluminiumhalogenide leicht Verbindungen mit Nitrobenzol geben, die isolierbar sind, und deren normale Molekulargrösse (in Schwefelkohlenstoff) von Kohler[5]) bestimmt worden ist; ungeachtet dessen — und gemäss der Theorie — zeigt doch Aluminiumchlorid $AlCl_3$ und Alu-

[1]) Gazz. chim. **33**, I, 67 (1903). [2]) Compt. rend. **125**, 240 (1897).
[3]) Journ. Phys. Chem. **3**, 467 ff. (1899); mit $AlCl_3$ tritt Salzsäuregasentbindung auf.
[4]) Journ. Phys. Chem. **3**, 29 ff. (1899).
[5]) Amer. chem. Journ. **24**, 390, 395 (1900).

miniumbromid $AlBr_3$ in Nitrobenzol (nach der Gefriermethode) das normale Molekulargewicht[1]). Euler[2]) ermittelte das Leitvermögen von Jodkalium und -natrium, und Sackur[3]) untersuchte den Dissociationsgrad des Chlorwasserstoffs; die Lösungen von KJ und NaJ zeigen mit steigender Verdünnung eine Abnahme der molekularen Leitfähigkeit.

2. *o*-Nitrotoluol, von Lincoln[4]), wobei $FeCl_3$, $SbCl_3$ und $HgCl_2$ als Elektrolyte dienten. 3. *m*-Nitrotoluol, ebenfalls von Lincoln[4]) mittels Ferrichlorid geprüft.

Die spezifische Leitfähigkeit der Nitrokörper beträgt bei 25°:

für Methylnitrat, CH_3ONO_2	$= 4{\cdot}52 . 10^{-6}$	(Patten, Journ. Phys. Chem. **6**, 561 ff. [1902])
Amylnitrit	$= 1{\cdot}8 . 10^{-7}$	(Lincoln)
Nitrobenzol	$= 3{\cdot}5$ „	(Lincoln)
	$= < 2 . 10^{-8}$	(Patten)
o-Nitrotoluol	$= 1{\cdot}8 . 10^{-7}$	(Lincoln)
m-Nitrotoluol	$= 1{\cdot}8$ „	(Lincoln).

Achte Gruppe: **Ketone.**

Unter den Ketonen hat Aceton am allerhäufigsten die Rolle des Ionisierungsmittels gespielt. Die elektrische Leitfähigkeit von Salzen in Aceton haben bestimmt: Carrara[5]) [am $S(C_2H_5)_3J$], Laszczynski[6]) (Leitfähigkeit und Elektrolyse an $LiCl$; $NaCNS$; $AgNO_3$; KJ, $KCNS$; NH_4CNS; $HgCl_2$), Cattaneo[7]) (am Quecksilberjodid), Lemme[8]), welcher eine sehr sorgfältige Untersuchung vorgenommen und die Leitfähigkeitswerte bis in die höchsten Verdünnungen verfolgt hat (und zwar an Rhodannatrium, -kalium und -ammonium, Silbernitrat, Jodkalium, Quecksilberjodid und -chlorid); Carrara[9]) unterwarf eine noch grössere Zahl von Stoffen der Messung [$LiCl$, KJ, NaJ, NH_4J, $N(CH_3)_4J$, $N(C_2H_5)_4J$, $S(CH_3)_3J$, $S(C_2H_5)_3J$, HCl und CCl_3COOH]. Nicht unerwähnt sei die Tatsache, dass nach den Löslichkeitsbestimmungen von Lemme wasserfreies Lithiumchlorid in reinem Aceton unlöslich[10]) ist, während Laszczynski, Carrara und Coffetti (s. u.) relativ konzentrierte Lösungen ($v = 12$, resp. 32) dieses Salzes gemessen haben! Wir nennen noch:

---

[1]) Kohler, loc. cit. [2]) Diese Zeitschr. **28**, 622 (1899).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1248 (1902). [4]) Loc. cit.
[5]) Gazz. chim. **24**, II, 519 (1894).
[6]) Zeitschr. f. Elektrochemie **2**, 55 (1895).
[7]) Wied. Beibl. **20**, 209 (1896). [8]) Programmschrift, Glauchau 1897.
[9]) Gazz. chim. **27**, I, 207 (1897).
[10]) Vergl. die Bestätigung hierzu bei Jones, Amer. Chem. Journ. **27**, 22 (1902)

Dutoit und Aston[1]) (Kadmiumjodid und salicylsaures Natrium), (vergl. hierzu Euler[2]); Kahlenberg und Lincoln[3]) ($FeCl_3$, $SnCl_2$, $SbCl_3$, $CuCl_2$); Carrara und Levi[4]) (*KJ* bei verschiedenen Temperaturen), Sackur[5]) (*HCl*-Gas) und Coffetti[6]) (*LiCl* bei verschiedenen Temperaturen).

Unter den Homologen sind zu erwähnen: Methyläthylketon, in welchem Dutoit und Aston[7]) das Leitvermögen von $HgCl_2$, CdJ_2, NH_4CNS und Natriumsalicylat bestimmten, ferner Methylpropylketon, in welchem dieselben Forscher[7]) die Salze Kadmiumjodid, Rhodanammonium und Natriumsalicylat, sowie Lincoln[8]) das Ferrichlorid gemessen haben, und schliesslich Acetophenon, in welchem Lincoln[8]) ebenfalls $FeCl_3$ untersucht hat, während Dutoit und Friderich[9]) Kadmiumjodid, Quecksilberchlorid und Rhodanammonium prüften.

Die Eigenleitfähigkeit der reinen Ketone ist wiederholt ermittelt worden.

1. Die spezifische Leitfähigkeit des Acetons beträgt

nach Laszczynski, loc. cit., unmessbar klein,				
nach Cattaneo, loc. cit.		bei 18°	$0.147.10^{-6}$	
Carrara, loc. cit.		„ 25°	0.66 bis 1.0	„
Lemme, loc. cit.	für das käufliche Produkt	bei 18°	1.4	„
	normal		0.88 bis 0.286	„
	für das reinste Produkt	bei 18°	0.09	„
Kahlenberg u. Lincoln, loc. cit.		„ 25°	5.4	„
Patten, Journ. Phys. Chem. **6**, 561 ff. (1902)		„ 25°	8.22	„
Carrara und Levi, loc. cit.		„ 25°	0.6	„

2. Für Methylpropylketon gibt Lincoln (loc. cit.) die spezifische Leitfähigkeit bei $25^0 = 9.5.10^{-7}$, und

3. für Acetophenon bei $25^0 = 1.8.10^{-7}$ an.

Die (binären) Salze haben in Aceton eine mit der Verdünnung erheblich ansteigende grosse Leitfähigkeit, trotzdem sollen sie nach Dutoit und Friderich (loc. cit.) ein normales Molekulargewicht haben. Dagegen zeigte Jones[10]), dass dies ein Irrtum ist, und die Verbindungen in Aceton polymere Molekeln repräsentieren.

Um einen Einblick in die Leitfähigkeitswerte für Ketonlösungen

---

[1]) Compt. rend. **125**, 242 (1897). [2]) Diese Zeitschr. **28**, 624 (1899).
[3]) Journ. Phys. Chem. **3**, 27 (1899). [4]) Gazz. chim. **32**, II, 44 (1902).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1248 (1902).
[6]) Gazz. chim. **33**, I, 65 (1903). [7]) Loc. cit.
[8]) Journ. Phys. chem. **3**, 465 (1899).
[9]) Bull. Soc. Chim. (3) **19**, 326. 334 (1898).
[10]) Amer. Chem. Journ. **27**, 16 (1902). — Vergl. auch Piccini, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **8**, 118 (1895).

zu geben, setze ich einige Daten für **Aceton** hierher, wie sie von Lemme (loc. cit.) ermittelt worden sind ($t = 18^0$):

v	NH_4CNS	$AgNO_3$	KJ	HgJ_2
	μ	μ	μ	μ
10	17·36	—	—	—
100	46·07	10·53	115·35	0·538
1000	97·01	15·65	133·31	2·54
$0{\cdot}991.10^4$	165·34	47·889	171·31	10·126
$0{\cdot}991.10^5$	219·65	127·42	195·29	84·99
$0{\cdot}991.10^6$	336·43	235·25	245·80	408·91

Der Grenzwert μ_∞ ist daher selbst bei den maximalen Verdünnungen ($v = 1000000$ Liter) noch nicht erreicht[1]. — Ferner sei hervorgehoben, dass das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz in Acetonlösungen (nach Lemme, Cattaneo, Carrara) nicht bestätigt gefunden worden ist, indem die Konstante K mit zunehmender Verdünnung abnimmt[2].

Neunte Gruppe: **Stickstoffbasen** (organische.)

Amylamin wurde von Kahlenberg und Ruhoff[3]) auf die dissociierende Kraft geprüft: Silbernitrat, Kadmiumjodid und Ferrichlorid erwiesen sich als sehr schwache Stromleiter und gaben bei fortschreitender Verdünnung abnehmende Werte für das molekulare Leitvermögen.

Von den andern Basen sind noch zu nennen: Pyridin, Piperidin, Anilin, *o*-Toluidin und Chinolin.

Am eingehendsten ist Pyridin untersucht worden: v. Laszczynski und v. Gorski[4]) ermittelten bei 18^0 die molekulare Leitfähigkeit der Salze: $KJ (\mu_\infty = 42{\cdot}76)$, $NaJ (\mu_\infty = 44{\cdot}32)$, $NH_4J (\mu_\infty = 45{\cdot}86)$, $KCNS$, $NaCNS$ und $NH_4CNS (\mu_\infty = 40{\cdot}22)$, sowie $LiCl$; von Lincoln[5]) sind Ferrichlorid, Silbernitrat, Bleinitrat, Quecksilberjodid, Silbercyanid u. s. w. untersucht worden. Schliesslich bestimmten Carrara und Levi[6]) an einer Jodkaliumlösung die Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen.

Molekulargewichtsbestimmungen sind von Werner[7]) angestellt worden, wobei z. B. $AgNO_3$ (das relativ gut leitet), ein normales

[1]) Vergl. dagegen die ganz anders gearteten Zahlen bei Carrara, Gazz. chim. **27**, I, 207 (1897).

[2]) Carrara, Gazz. chim. **24**, II, 519 (1894).

[3]) Journ. Phys. Chem. **7**, 254 (1903). — Vergl. auch Journ. Phys. Chem. **5**, 384 (1901).

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **2**, 290 ff. (1897).

[5]) Journ. Phys. Chem. **3**, 469 f. (1899).

[6]) Gazz. chim. **32**, II, 44 (1902).

[7]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **15**, 16. 18 ff. (1897).

Molekulargewicht, $FeCl_3$ dagegen (mit schwacher Leitfähigkeit) ein kleines Molekulargewicht erweist. Nach Speranski und Goldberg[1]) ist jedoch das Molekulargewicht des $AgNO_3$ in Pyridin höher als normal (209 statt 170).

Piperidin und Chinolin dienten Lincoln (loc. cit.) zur Leitfähigkeitsmessung am Silbernitrat, wobei sehr kleine μ-Werte erhalten wurden. Parallel damit zeigten (in Pyridin) die Molekulargewichtsbestimmungen Werners (loc. cit.) nahezu der Formel entsprechende, bezw. etwas grössere Molekulargrössen (189 statt 170).

Anilin und *o*-Toluidin wurden von Sackur[2]) zur Bestimmung des Leitvermögens von Chlorwasserstoff angewandt. Erinnert sei hier noch an die bei der Essigsäure citierten Versuche Pattens[3]) über Leitfähigkeitsmessungen von wechselnden Gemengen der Basen Pyridin (auch das Molekulargewicht wurde bestimmt), Anilin, Amylamin, Isobutylamin, Dimethylanilin, Chinolin mit Essigsäure.

Die spezifische Leitfähigkeit der Basen. Für die spezifische Eigenleitfähigkeit der Basen liegen folgende Daten vor:

Amylamin:	bei 25°	=	$< 8{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$	(Kahlenberg u. Ruhoff, loc. cit.)
Anilin (käuflich)	„ 20	=	$0{\cdot}06 \cdot 10^{-6}$	(Nernst)[4])
Pyridin	„ 25	=	$7{\cdot}5-7{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$	(Lincoln, loc. cit.)
„	„ 25	=	$0{\cdot}96 \cdot 10^{-6}$	(Carrara u. Levi, loc. cit.)
Piperidin	„ 25	=	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-7}$	(Lincoln, loc. cit.)
Chinolin	„ 25	=	$3{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$	(Lincoln, loc. cit.)

Zehnte Gruppe:

Kohlenwasserstoffe und deren Halogensubstitutionsprodukte.

Hexan, Benzol und Xylol wurden von Kablukoff[5]) auf ihre dissociierende Kraft, unter Verwendung von HCl als Elektrolyt, geprüft.

Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid und Chloräthyl[6]), sowie Äthylbromid, Äthyljodid und Chlorbenzol[7]) sind qualitativ auf das Dissociationsvermögen gemessen worden und werden praktisch als Nichtionisatoren betrachtet. Dagegen wies Plotnikoff[8]) an

---

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 797 (1901).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1248 (1902).

[3]) Journ. Phys. Chem. **6**, 575ff. (1902).

[4]) Diese Zeitschr. **14**, 659 (1894).

[5]) Diese Zeitschr. **4**, 429 (1889). — Vergl. auch Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. **6**, 1 (1902); Patten, ib. **7**, 167 (1903).

[6]) Patten, Journ. Phys. Chem. **7**, 161ff. (1903).

[7]) Dutoit und Aston, Compt. rend. **125**, 243 (1897).

[8]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 466 (1902).

Äthylbromidlösungen (mit Hilfe von $AlBr_3$ u. a.) eine messbare Ionisierung nach.

Für die spezifische Leitfähigkeit der Kohlenwasserstoffe, sowie des Chloroforms; Kohlenstofftetrachlorids, Äthylbromids, Äthyljodids u. s. w. gibt Patten[1]) die Grösse: $< 2.10^{-8}$ an.

Elektrolyse in organischen Lösungsmitteln; Faradays Gesetz; Potentialunterschiede.

Abgesehen von den vereinzelten und gelegentlichen ältern[2]) Angaben über die Elektrolyse in organischen Solvenzien (Alkoholen), sind in letzter Zeit folgende Untersuchungen ausgeführt worden:

v. Laszczynski[3]) studierte in Acetonlösungen die Elektrolyse von Jodkalium, Chlorlithium (Ausscheidung von metallischem *Li*), Rhodankalium, -natrium und -ammonium (liefern mit der Quecksilbermethode die entsprechenden Amalgame), Silbernitrat (Ausscheidung von metallischem Silber). Alsdann untersuchten v. Laszczynski und v. Gorski[4]) die Elektrolyse von Salzen in Pyridinlösungen: Chlorlithium gab metallisches Lithium, Rhodankalium lieferte eine graue, metallisches Kalium enthaltende Abscheidung; negativ waren die Versuche mit Magnesiumchlorid, Ceriumchlorür, Calcium- und Kobaltchlorid, sowie Silberjodid. Speransky und Goldberg[5]) unterwarfen der Elektrolyse folgende Lösungen: in Aceton — Kupferchlorid und Kobaltchlorid (letzteres gab eine metallische Abscheidung); in Methylalkohol — Kupferchlorid und Kobaltchlorid (letzteres gab metallische *Co*-Abscheidung); in Pyridin-Lithiumchlorid (lieferte metallisches *Li*), Quecksilberjodid (Reduktion), Silbernitrat (lieferte metallische *Ag*-Abscheidung). Bei genau durchgeführten Versuchen resultierte, dass die in Pyridinlösung aus $AgNO_3$ elektrolytisch abgeschiedene Silbermenge dem Faradayschen Gesetz entspricht.

Die meisten und genauesten Resultate verdanken wir den Untersuchungen von Kahlenberg; in Bestätigung zu den bereits citierten Arbeiten zeigte er, dass bei der Elektrolyse von Chlorlithium in Pyridinlösung mit Leichtigkeit metallisches Lithium erhalten wird[6]); anderseits

[1]) Journ. Phys. Chem. **6**, 568 (1902).
[2]) Vergl. z. B. Hittorf (1859), Ostwalds Klassiker **23**, 104ff.; Buff, Ann. d. Chemie **110**, 272 (1859); Gore, Proceed. Birm. Phil. Soc. (2) **5**, 371 (1886—1887).
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **2**, 57 (1895).
[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 292 (1897).
[5]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 797 (1900).
[6]) Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. **3**, 602 (1899).

führte er sehr wichtige quantitative Messungen über die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes aus und fand dasselbe im allgemeinen **bestätigt**[1]: 1. für Silbernitrat in Pyridinlösung, Anilinlösung, Benzonitrillösung und Chinolinlösung; 2. für Bleinitrat in Pyridin; 3. für Antimontrichlorid in Methylalkohol, während Wismutchlorid keinen brauchbaren Niederschlag in CH_3OH gab; das gleiche gilt für Silbernitrat in Acetonlösung. Im Anschluss hieran teilt Kahlenberg (loc. cit). Messungsergebnisse mit, aus denen zu ersehen ist, dass Silber aus Silbernitrat quantitativ niedergeschlagen wurde in Pyridin plus Wasser, Aceton plus Wasser (1 + 9 Vol.), sowie in Wasser, das mit Anilin gesättigt war.

Potentialunterschiede (Lösungstension der Metalle). Quantitative Messungen hierüber sind zuerst von Jones[2]) zwischen Silber-Silbernitrat in Wasser, in Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton angestellt worden; es ergab sich, „dass die Lösungstension des Silbers keine Konstante für alle Lösungsmittel seiner Salze ist, sondern von der Natur dieses Lösungsmittels abhängt."

Eine sehr ausgedehnte Versuchsreihe verdanken wir Kahlenberg[3]), welcher die Potentialunterschiede für die Metalle Silber, Zink, Magnesium, Kadmium, Thallium, Blei, Kupfer, Antimon, Wismut, Eisen, Platin und ihre Salze in den mannigfaltigsten organischen Solvenzien (Methyl-, Äthyl-, Allyl-, Benzylalkohol, Glykol, Glyzerin, Acetonitril, Pyridin, Piperidin, Anilin, Toluidin u. a., Nitrobenzol, Nitrotoluol) ermittelte, — als allgemeiner Schluss ergab sich, dass der Lösungsdruck der Metalle von der Natur des Lösungsmittels, bezw. der gelösten Stoffe abhängig ist.

Zweiter Abschnitt.

Reinigung der organischen Solvenzien; Eigenleitfähigkeit und Ionenspaltung derselben.

Über die Eigenleitfähigkeit der (reinen) organischen Verbindungen sind im Laufe der Zeit zahlreiche Arbeiten veröffentlicht worden[4]). Die umfassendsten Untersuchungen verdanken wir in erster Reihe Bleek-

[1]) Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. **4**, 349 (1900).
[2]) Diese Zeitschr. **14**, 346 (1894).
[3]) Journ. Phys. Chem. **3**, 379 (1899); **4**, 709 (1900).
[4]) Vergl. eine 1891 von mir gegebene kurze Zusammenstellung: Diese Zeitschr. **8**, 433ff. (1891).

rode[1]), alsdann aber Bartoli[2]); namentlich der letztere Forscher hat nahezu alle Klassen der organischen Verbindungen durchmustert, den Einfluss der Temperatur verfolgt und dabei auch die Frage nach der Leitfähigkeit von Gemischen studiert. Sämtlichen Arbeiten kommt jedoch nur ein orientierender Charakter zu; die Untersuchungsobjekte sind nicht ausreichend charakterisiert, indem ihre Reinheit nicht genügend garantiert ist oder nur durch einfache Destillation erstrebt wurde, — alsdann sind die Messungsergebnisse in einem ungeeigneten Mass wiedergegeben worden und tragen nur den Stempel qualitativer Untersuchungen, die indessen zu Vergleichen der verschiedenen Klassen miteinander einigermassen ausreichen und zu diagnostischen Zwecken wertvolle Dienste leisten können.

Genau definierte Objekte und Messungsergebnisse finden wir erst in den während des letzten Jahrzehnts ausgeführten Untersuchungen, welche der Erforschung des Leitvermögens von Elektrolyten in den verschiedenen organischen Lösungsmitteln gewidmet sind. Die hierbei von den einzelnen Forschern beobachteten Werte der Eigenleitfähigkeit der organischen Solvenzien sind oben bereits angeführt worden und zeigen, dass die als rein betrachteten, bezw. nach sorgfältiger Behandlung als einheitlich aufzufassenden Lösungsmittel eine innerhalb mehr oder weniger weiten Grenzen variierende, jedoch stets vorhandene spezifische Leitfähigkeit besitzen.

Im nachstehenden lasse ich 1. eine Beschreibung der Reinigungsmethode folgen, welche von mir bei den verschiedenen Körperklassen angewandt wurden, um möglichst einheitliche organische Ionisierungsmittel zu gewinnen. Die relative Reinheit derselben wurde durch die allendlich erzielten Werte für die Eigenleitfähigkeit charakterisiert[3]); behufs Vergleichs der von mir erzielten Daten mit den an den gleichen Objekten von andern Forschern ermittelten Zahlen sei auf die eingangs mitgeteilten Quellen und Messungsergebnisse verwiesen. Auf Grund der vorliegenden Eigenleitfähigkeit der organischen Stoffe ist dann:

2. der Versuch unternommen worden, die Ionen derselben zu definieren, wobei die chemischen Eigenschaften, sowie physikalisch-chemische Studien über die Funktionen dieser Körper als Belegmaterial herangezogen wurden.

---

[1]) Phil. Mag. (5) **5**, 375—389, 439—451 (1878).

[2]) Wied. Beibl. **9**, (1885); **11**, (1887); Gazz. chim. **22**, II, 156 (1894), woselbst genaue Quellenangaben für die frühern Arbeiten Bartolis sich finden.

[3]) Herrn Ingenieur J. Teletow sage ich für die eifrige Mitarbeit bei der mühevollen Reinigung meinen tiefgefühlten Dank.

Zur Ermittlung des Leitvermögens diente die altbewährte Kohlrausch-Ostwaldsche Methode mit der Wheatstoneschen Brücke und dem Telephon. Als Widerstandsapparat diente ein Gefäss von der Form, wie es wiederholt[1]) zur Messung flüchtiger und hygroskopischer Substanzen benutzt worden war; die fest verschmolzenen Elektroden waren unplatiniert, da im andern Fall die Möglichkeit einer Oxydation der zahlreichen unbeständigen Flüssigkeiten in Gegenwart des fein verteilten Platins vorlag. Ungeachtet dessen waren die Ablesungen auf der Brücke meist befriedigend scharf; nur in vereinzelten Fällen war das Tonminimum undeutlich, alsdann wurden zahlreiche Ablesungen bei verschiedenen Widerständen vorgenommen und der Mittelwert abgeleitet. Die Messungen wurden derart durchgeführt, dass die gereinigte Flüssigkeit mit einer Pipette in das vollkommen trockne und reine Widerstandsgefäss gebracht wurde, durch Schütteln und Neigen wurden die Elektroden und Wände des mit dem Glasstopfen verschlossenen Gefässes benetzt und abgespült; alsdann wurde das Gefäss entleert und durch Abtropfenlassen von dieser Spülflüssigkeit möglichst befreit: nach dem Einbringen einer neuen Probe der reinen Untersuchungsflüssigkeit wurde erst an die Widerstandsbestimmung geschritten.

Es bedeuten:

Sdp. = Siedepunkt der Flüssigkeit,

$\left.\begin{matrix}\varkappa_0\\ \varkappa_{25}\end{matrix}\right\}$ = spezifische Leitfähigkeit in reziproken Ohms, ermittelt bei 0°, 25° u. s. w.

c = der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit $c = \frac{1}{\varkappa_0} \cdot \frac{\varkappa_{25} - \varkappa_0}{25}$.

Erste Gruppe: **Alkohole.**

1. Methylalkohol, CH_3OH.

Der reinste Methylalkohol „Kahlbaum" wurde etwa zwei Monate über Calciumoxyd stehen gelassen und häufig damit durchgeschüttelt; vor dem jedesmaligen Gebrauch wurde ein entsprechendes Quantum der Destillation unterworfen, wobei jedesmal die erste und letzte Fraktion vernachlässigt wurden, ungeachtet dessen, dass der Siedepunkt während der Dauer der Destillation praktisch unverändert blieb: die mittlere Hauptfraktion wurde dann für die weitern Messungen, bezw. zum Lösen und Verdünnen benutzt. (Sdp. 66·0—66·5°.)

[1]) Walden und Centnerszwer, Diese Zeitschr. 39, 517 (1902). — Centnerszwer, Diese Zeitschr. 39, 220 (1902).

Die spezifische Leitfähigkeit wurde in einem Gefäss mit unplatinierten Elektroden ermittelt und ergab die folgende Zahl:

$\varkappa_{25} = 1{\cdot}45 . 10^{-6}$ (in reziproken Ohms).

Um nachzusehen, ob ein Durchleiten der Luft etwa auf die Verbesserung des Methylalkohols wirken könnte, wurde der folgende Versuch durchgeführt:

Eine Probe Methylalkohol, dessen $\varkappa_{25} = 3{\cdot}2 . 10^{-6}$ betrug, wurde während zwei Stunden mit einem von Kohlensäure und Feuchtigkeit befreiten Luftstrom behandelt; nach 20 Minuten war $\varkappa_{25}$ unverändert, nach einer Stunde betrug $\varkappa_{25} = 2{\cdot}9 . 10^{-6}$, nach zwei Stunden war $\varkappa_{25} = 2{\cdot}87 . 10^{-6}$. Es lässt sich daher durch die andauernde Behandlung mit vollkommen trockner und kohlensäurefreier Luft eine Verminderung der Eigenleitfähigkeit des Methylalkohols erreichen, analog wie solches für Wasser und Äthylalkohol bekannt ist.

Der von mir ermittelte Wert für die Eigenleitfähigkeit des Methylalkohols nähert sich zugleich dem Durchschnittswert, welcher — bei sorgfältiger Reinigung — von der Meistzahl der Forscher bisher erhalten worden ist: für den reinen Methylalkohol schwankt die spezifische Leitfähigkeit um $\varkappa_{25} = 1$ bis $1{\cdot}5 . 10^{-6}$ (in reziproken Ohms).

Der Methylalkohol an sich weist daher Selbstionisation auf und entsendet Ionen, die vermutlich der Gleichung

$$CH_3OH \rightleftarrows (CH_3O)' + H^{\cdot}$$

entsprechen[1]).

Es kann jedoch noch ein anderer Verlauf der Dissociation in Betracht gezogen werden, und zwar:

$$CH_3OH \rightleftarrows CH_3^{\cdot} + OH'.$$

Schliesslich müssen wir, in Analogie mit dem Wasser *HOH*, noch eine dritte Möglichkeit hervorheben, nämlich:

$$CH_3OH \rightleftarrows CH_3^{\cdot} + H^{\cdot} + O''.$$

Diese erwähnten Dissociationsprodukte können jedoch eine Komplikation erfahren, wenn wir die Tendenz des Methylalkohols ins Auge fassen, associierte Molekeln zu bilden, bezw. eine stufenweise Dissociation eventuell zu liefern.

2. Äthylalkohol, C_2H_5OH.

Kahlbaumscher $99{\cdot}8\,^0/_0$iger Äthylalkohol wurde mit Calciumoxyd ungefähr zwei Monate stehen gelassen und wiederholt geschüttelt. Vor dem Gebrauch wurde eine entsprechende Quantität fraktioniert, wobei

---

1) Carrara, Gazz. chim. **26**, I, 134 (1896); **27**, I, 434 (1897).

nur die Mittelfraktion in Betracht gezogen wurde. Der Siedepunkt war während der Dauer der Destillation nahezu konstant: 78·5° bei 754 mm.

Diese einmal abdestillierte Menge besass die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = 0{\cdot}909.10^{-6}$ (in reziproken Ohm).

Wurde nun diese Fraktion mit konstantem Siedepunkt abermals gebrochen destilliert, wobei der erste und letzte Anteil vernachlässigt werden, so erhielt ich einen Alkohol, dessen $\varkappa_{25} = 0{\cdot}452.10^{-6}$ war; bei abermaliger Wiederholung dieser Operation resultierte ein Alkohol, dessen spezifische Leitfähigkeit bereits auf

$$\varkappa_{25} = 0{\cdot}1985\,.\,10^{-6}$$
$$\text{und } \varkappa_0 = 0{\cdot}1487\,.\,10^{-6}$$

gesunken war; der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit dieses Alkohols beträgt daher $c_{0-25} = 0{\cdot}0134$.

Der geringste bisher überhaupt beobachtete Wert der Eigenleitfähigkeit des Äthylalkohols beträgt: $0{\cdot}062.10^{-6}$ (Siem.); durchschnittlich leitet der gut gereinigte Äthylalkohol $\varkappa_{25} = 0{\cdot}1$ bis $0{\cdot}2.10^{-6}$.

Analog mit dem Methylalkohol haben wir daher auch hier eine Selbstionisation anzunehmen und können eine Ionenbildung im Sinne des folgenden Schemas als wahrscheinlich diskutieren[1]):

1. $C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_5O' + H^{\cdot}$,
2. $C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_5^{\cdot} + OH'$,
3. $C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_5^{\cdot} + H^{\cdot} + O''$.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass das erste Glied der homologen Reihe der gesättigten einatomigen Alkohole die grösste Eigenleitfähigkeit zeigt, daher die grösste Selbstionisierung aufweist: Diese Tatsache wiederholt sich in der Folge in den mannigfachsten Gruppen.

Zweite Gruppe: **Aldehyde.**

Die Reinigung der Aldehyde beschränkte sich wesentlich auf eine Fraktionierung derselben unter Ausschluss der Feuchtigkeit.

3. Acetaldehyd, $CH_3C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix}$.

Das Kahlbaumsche, bezw. Schuchardtsche Präparat, wurde aus einem Wasserbade (von ca. 25—30°) langsam in eine Vorlage destilliert; der Siedepunkt war 20—21°.

[1]) Über die Möglichkeit der Ionen $C_2H_5^{\cdot}$ und C_2H_5O' vergl. die Literatur: Walden, Diese Zeitschr. **43,** 396. 464 (1903).

Für verschiedene Proben des Ausgangsmaterials resultierten Schwankungen in der spezifischen Leitfähigkeit, die im Minimum $\varkappa_0 = 0{\cdot}120.10^{-5}$, im Maximum $0{\cdot}296.10^{-5}$ betrug.

4. Propionaldehyd, CH_3CH_2COH.

Kahlbaumsches Präparat; langsam aus einem Wasserbad destilliert, Siedepunkt 48—49°.

Spezifische Leitfähigkeit: $\varkappa_{25} = 0{\cdot}95 \cdot 10^{-6}$
$\varkappa_0 = 0{\cdot}698.10^{-6}$
Temperaturkoeffizient $c = 0{\cdot}0144$.

Wurde dieses destillierte Präparat abermals übergetrieben, so resultierten drei Fraktionen,

deren erste $\varkappa_{25} = 0{\cdot}15 \cdot 10^{-5}$
„ dritte $\varkappa_{25} = 0{\cdot}849.10^{-6}$

als Minimalwert aufwies.

5. (Iso-)Valeraldehyd, $(CH_3)_2CH.CH_2C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix}$.

Mercksches Präparat; aus einer grossen Menge desselben wurde nach vorherigem Trocknen mit calciniertem Natriumsulfat eine relativ kleine von 90—105° siedende Menge abgeschieden und diese im Kolben mit Kugelröhrenansatz wiederholt fraktioniert. Es resultierte ein bei 92·5—93·0° siedendes Produkt, dessen spezifische Leitfähigkeit betrug:

$\varkappa_0 = 0{\cdot}794 \cdot 10^{-7}$
$\varkappa_{25} = 0{\cdot}994 \cdot 10^{-7}$,

demnach ist der Temperaturkoeffizient des Valeraldehyds $c = 0{\cdot}0101$.

6. Furfurol, $C_4H_3O.C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix}$.

Mercksches Präparat, (Sdp. 160—162°); beim Destillieren über Ätzkali ging neben geringem Vorlauf und Nachlauf die Masse bei 161° (753 mm) über; die spezifische Leitfähigkeit betrug bei verschiedenen Destillaten $\varkappa_0 = 0{\cdot}26.10^{-5}$ im Minimum, $\varkappa_0 = 0{\cdot}37.10^{-5}$ im Maximum.

7. Benzaldehyd, $C_6H_5C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix}$.

Mercksches Präparat. Aus einer grossen Menge des Aldehyds wurde durch fraktionierte Destillation eine bei 176·5—177·5° übergehende, ca. ¼ betragende Portion ausgeschieden und auf ihr Leitvermögen geprüft: $\varkappa_{25} = 0{\cdot}16.10^{-6}$.

8. Salicylaldehyd, $C_6H_4\langle^{OH(1)}_{C\langle^{O}_{H}(2)}$.

Mercksches Präparat. Das Produkt wurde erst an der Luft fraktioniert, wobei die Hauptmasse als schwach gelbliche Flüssigkeit zwischen 192—193° bei 753 mm überging; die spezifische Leitfähigkeit dieses Aldehyds betrug $\varkappa_{25} = 0{\cdot}64.10^{-6}$. Dass dieser Wert noch erheblich erniedrigt werden kann, bewies die Destillation im luftverdünnten Raum, wobei der Siedepunkt 89° bei ca. 16 mm betrug:

1. Fraktion:	$\varkappa_{25}$	$= 0{\cdot}48 . 10^{-6}$
2. „	$\varkappa_{25}$	$= 0{\cdot}163$ „
3. „	$\varkappa_{25}$	$= 0{\cdot}164$ „
	$\varkappa_0$	$= 0{\cdot}100 . 10^{-6}$

der Temperaturkoeffizient ist demnach $c = 0{\cdot}026$.

9. Anisaldehyd, $C_6H_4\langle^{OCH_3(1)}_{C\langle^{O}_{H}(4)}$.

Das Mercksche Präparat wurde zweimal an der Luft fraktioniert und lieferte eine bei 247—248° (754 mm) siedende, schwach gelblich werdende Flüssigkeit, deren spezifische Leitfähigkeit war:

$$\varkappa_{25} = 0{\cdot}1195 . 10^{-6}$$
$$\varkappa_0 = 0{\cdot}0908 \; 10^{-6}$$

Der Temperaturkoeffizient ist daher $c = 0{\cdot}0096$.

Die Aldehyde (namentlich der Fettreihe) weisen — analog dem an andern Körperklassen beobachteten Verhalten — eine Eigenleitfähigkeit auf, welche bei den ersten Gliedern am erheblichsten sich äussert und in dem Masse abnimmt, als man von diesen zu den höhern Homologen aufsteigt.

Infolge der Anwesenheit eines *O*-Atoms besitzen die Aldehyde schwach basische Eigenschaften: Dieses Sauerstoffatom vermag aus dem zweiwertigen in den vierwertigen Zustand überzugehen und parallel damit basische Funktionen zu entwickeln, wie solches ja im speziellen an dem Beispiel des Dimethylpyrons — zuerst von A. v. Baeyer und Villiger[1]) — besonders prägnant dargetan worden ist.

Die Elektrolytnatur sowohl der freien Aldehyde, als auch ihrer salzartigen Verbindungen (mit den Halogenwasserstoffsäuren) ist durch Messungen dargetan worden. So fand Traube[2]), dass Paraldehyd in

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34,** 2679. 3612 (1901); **35,** 1201 (1902).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **24,** 1861 (1891).

wässriger Lösung eine messbare und mit der Verdünnung ansteigende Leitfähigkeit besitzt; dass dem Glykolaldehyd — ebenfalls in Wasser — eine Leitfähigkeit zukommt, beobachtete Skinner[1]).

Diese Beobachtungen finden ihre Bestätigung in Messungen, welche vor längerer Zeit von Herrn Dr. M. Centnerszwer in meinem Laboratorium angestellt worden sind. An den nachbenannten frisch destillierten und dem Siedepunkt nach ganz reinen, bezw. durch Kristallisation gereinigten Stoffen wurden in wässriger Lösung, bei 25° — unter Anwendung von platinierten Elektroden — folgende Werte für die molekulare Leitfähigkeit erhalten:

	Äthyläther	Lävulose	Acetaldehyd	Paraldehyd	Furfurol	Aceton
v =	2	4	2	2	2	2
Λ =	0·065	1·54 (wächst mit der Zeit)	0·096	0·59	0·15 (wächst mit der Zeit)	0·017

Dass die salzartigen Verbindungen der Aldehyde in konzentrierten wässrigen Lösungen zu einem kleinen Prozentsatz existenzfähig sind und Ionen abspalten können, ist aus folgenden ebenfalls von Herrn Dr. Centnerszwer angestellten Messungen ersichtlich:

$t = 25°$.

	HCl allein	1 Mol HCl + 1 Mol Paraldehyd	1 Mol HCl + 1 Mol Acetaldehyd	1 Mol HCl + 1 Mol Furfurol	1 Mol HCl + 1 Mol Aceton
v	Λ	Λ	Λ	Λ	Λ
4	373	348	362	356	362
8	383	374	380	374	381
16	396	394	391	386	394
32	405	406	—	395	403

Diese salzartigen Verbindungen der Aldehyde mit Halogenwasserstoffsäuren sind nun auch die Ursache von der Leitfähigkeit des Chlorwasserstoffs in den Aldehyden; dass diese Werte sehr klein sind, hat seine Ursache nicht allein in der geringen Dissociation jener Salze, als vielmehr in der Komplexität der letztern und der durch die grosse innere Reibung bedingten geringen Leitfähigkeitswerte überhaupt.

Solche Messungen der Leitfähigkeit des Chlorwasserstoffs in den Aldehyden als Lösungsmittel sind ausgeführt worden von Sackur[2]) und Coffetti[3]).

Nicht unerwähnt darf hier bleiben, dass Aldehyde (z. B. Benzaldehyd) auch in flüssigem Ammoniak Elektrolyte sind (Franklin und

[1]) Journ. Chem. Soc. **73,** 484 (1898).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35,** 1248 (1902).
[3]) Gazz. chim. **33,** I, 63 (1903).

Kraus)[1]; es kann in diesem Fall sowohl ein Körper $R.C{\lt}^{OH}_{H}_{NH_2}$, als auch ein salzartiges (unbeständiges) Produkt $R.C{\lt}^{O}_{HNH_3}$, sich bilden und elektrolytisch dissociieren.

Halten wir die dargelegten Tatsachen beisammen, so dürfte die Frage nach der Ionisierungstendenz der Aldehyde und den Produkten dieser Selbstionisation in mehrfacher Weise eine schematische Darstellung erfahren.

Erstens können wir wegen der Labilität der Atomgruppierung in den Aldehyden eine intramolekulare Umlagerung annehmen:

$$\text{z. B. } CH_3C{\lt}^{O}_{H} \rightleftarrows CH_2:C{\lt}^{OH}_{H} \rightleftarrows \left(CH_2:C^{\cdot}_{H}\right) + OH',$$

was den basischen Funktionen Rechnung tragen würde, bezw. unter Berücksichtigung des amphoteren Charakters der Aldehyde:

$$CH_3C{\lt}^{O}_{H} \rightleftarrows CH_2:C{\lt}^{OH}_{H} \rightleftarrows \left(CH_2:C{\lt}^{OH'}\right) + H^{\cdot}.$$

Zweitens führt die Labilität der Atomgruppen zur Association der Aldehydmolekeln; tatsächlich vollzieht sich diese Association, bezw. Polymerisation überaus leicht und führt zu Konfigurationen, die ebenfalls eine Dissociation nach dem obigen Schema zulassen; nehmen wir z. B. in dem flüssigen Acetaldehyd unter anderm den Zusammentritt nur zweier einfachen Molekeln an, so können labile Gebilde, wie

$$\underset{\mid\atop H}{CH_3C}:\overset{IV}{O}:\underset{\mid\atop OH}{CCH_3},$$

entstehen, die sowohl $H^{\cdot}$-Ionen, als auch OH'-Ionen abspalten können.

Dritte, vierte und fünfte Gruppe: **Säuren und Säureanhydride; Säurechloride und -bromide.**

10. Thioessigsäure, CH_3COSH.

Käufliche Mercksche Thioessigsäure wurde der fraktionierten Destillation an der Luft unterworfen, wobei in zwei Reihen folgende Resultate erhalten wurden:

Erste Reihe.

	Fraktion *a*	Fraktion *b* (Hauptmenge)	Fraktion *c*	Fraktion *d*
Sdp.	92—96°	96—99°	100—108°	108—117°
$\varkappa_0 =$	$0{\cdot}75 . 10^{-5}$	$0{\cdot}39 . 10^{-5}$	$0{\cdot}1 . 10^{-5}$	$0{\cdot}05 . 10^{-5}$.

[1]) Amer. Chem. Journ. **23**, 295 (1900).

Zweite Reihe (anderes Präparat).

Fraktion *a*	Fraktion *b* (Hauptmenge)	Fraktion *c*	Fraktion *d*
Sdp. bis 97°	97—99°	100—105°	106—109°
$\varkappa_{25} = 0.457 \cdot 10^{-5}$	$0.269 \cdot 10^{-5}$	$0.15 \cdot 10^{-5}$	$0.112 \cdot 10^{-5}$

Zur Verwendung bei den Leitfähigkeitsmessungen gelangte das Präparat der 1. Reihe mit $\varkappa_0 = 0.39 \cdot 10^{-5}$, während für die Ermittlung der Dielektrizitätskonstante die Fraktion *b* der 2. Reihe herangezogen wurde.

11. Essigsäureanhydrid, $\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O$.

Kahlbaumsches Präparat; nach dem Digerieren mit Phosphorpentoxyd wurde der Körper an der Luft fraktioniert, wobei — neben einem kleinen Vorlauf und Nachlauf — die ganze Masse bei 137—138° (765 mm) überging; die spezifische Leitfähigkeit betrug $\varkappa_0 = 0.101 \cdot 10^{-5}$.

Eine andere in gleicher Weise behandelte Portion wurde an der Luft (d. h. bei Ausschluss feuchter Luft, unter Auffangen der Destillate in einer mit Natronkalk und Calciumchlorid versehenen Glasglocke) in mehrere Fraktionen zerlegt und jede Fraktion für sich untersucht:

1. Fraktion:	Sdp.	136—137°	$\varkappa_{25} = 0.335 \cdot 10^{-5}$
2. „	„	137—138	$\varkappa_{25} = 0.117$ „
3. „	„	137—138	$\varkappa_{25} = 0.119$ „
4. „	„	138—139	$\varkappa_{25} = 0.117$ „
		im Mittel	$\varkappa_{25} = 0.118$ „

12. Isobuttersäureanhydrid, $[(CH_3)_2CHCO]_2O$.

Merck sches Präparat; nach dem Schütteln mit Phosphorpentoxyd wurde es — bei Ausschluss von Feuchtigkeit — destilliert und siedete nahezu konstant bei 184° (756 mm). Die spezifische Leitfähigkeit betrug:

$$\varkappa_0 = 0.0994 \cdot 10^{-6}$$
$$\varkappa_{25} = 0.1598 \cdot 10^{-6}$$

demnach der Temperaturkoeffizient $c = 0.0243$.

Dass das Sättigen mit getrockneter und kohlensäurefreier Luft die Eigenleitfähigkeit des Isobuttersäureanhydrids nicht beeinflusst, ergab sich aus der Unveränderlichkeit der $\varkappa$-Werte beim Durchleiten von Luft während zweier Stunden.

13. Acetylchlorid, CH_3COCl.

Kahlbaumsches Präparat; bei der fraktionierten Destillation unter Ausschluss der Feuchtigkeit wurden folgende Resultate erhalten:

1. Fraktion:	Sdp. 51—52°	bei 765 mm	$\varkappa_{25} = 1.24 . 10^{-6}$
2. „	„ 52—53	„ 765 „	$\varkappa_{25} = 0.953$ „
3. „	„ 53—54	„ 765 „	$\varkappa_{25} = 6.45 . 10^{-6}$

(Die Fraktionen wurden mit einem Strom getrockneter Kohlensäure ca. 1/4 Stunde behandelt und darnach einzeln auf die spezifische Leitfähigkeit geprüft, wobei die tabellierten Zahlen resultierten.)

14. Acetylbromid, CH_3COBr.

Das Kahlbaumsche Präparat wurde unter Ausschluss der Feuchtigkeit fraktioniert und die — mit einem geringen Vor- und Nachlauf — bei 76·2 bis 76·5° (762 mm) übergehende Menge mit einem Strom getrockneter Kohlensäure behandelt:

$$\varkappa_0 = 0.2088 . 10^{-5}$$
$$\varkappa_{25} = 0.2377 \text{ „}$$

demnach ist der Temperaturkoeffizient $c = 0.00554$.

Sämtliche Säurederivate erweisen sich hiernach als Stromleiter, zeigen daher eine messbare Selbstionisation. Beim Vergleich des Essigsäureanhydrids mit dem Isobuttersäureanhydrid sehen wir, dass den ersten Gliedern einer homologen Reihe stets die grösste Eigenleitfähigkeit zukommt, eine Erscheinung, die bereits am Methyl- und Äthylalkohol beobachtet wurde.

Was nun die Frage nach den elektrolytischen Spaltungsprodukten betrifft, die naturgemäss bei einer vorhandenen Leitfähigkeit der Körper Thioessigsäure, Essig- und Isobuttersäureanhydrid, Acetylchlorid und Acetylbromid vorhanden sein müssen, so lassen sich folgende Gleichungen diskutieren:

1. $CH_3COSH \rightleftarrows CH_3COS' + H^{\cdot}$; da die Säure polymerisiert ist, so ist eine stufenweise Spaltung noch vorhanden;
2. $\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix} > O \rightleftarrows \left(CH_3CO \begin{matrix} \diagup O' \\ \diagdown O \end{matrix} \right) + (CH_3CO)^{\cdot} \rightleftarrows CH_3CO^{\cdot} + CH_3CO^{\cdot} + O''$;
3. in gleicher Weise auch beim Isobuttersäureanhydrid;
4. $CH_3COX (X = Cl, Br \ldots) \rightleftarrows CH_3CO^{\cdot} + X'$.

Die Notwendigkeit der Annahme der positiven Ionen $RCO^{\cdot}$ ist bereits wiederholt betont worden (van 't Hoff, Euler, Walden u. a.)[1]; im vorliegenden Falle resultiert sie, wie mir scheint, als eine notwendige Konsequenz unserer herrschenden Anschauungen über den Molekularbau und die elektrolytische Leitfähigkeit der Stoffe.

[1]) Vergl. die Literatur: Diese Zeitschr. **43**, 395 f. 463 f. (1903).

Im Hinblick darauf, dass in einigen Säureanhydriden (z. B. Phtalsäureanhydrid) der Karbonylgruppe ein aldehydartiger[1]) Charakter zukommt, könnte noch ein anderer Dissociationsvorgang erwogen werden:

$$5.\quad \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\Big\rangle O \rightleftarrows CH_2:C\Big\langle\begin{matrix} OH \\ \end{matrix} \begin{matrix} \\ CH_3CO \end{matrix}\Big\rangle O \rightleftarrows CH_2:C\Big\langle\begin{matrix} O' \\ \end{matrix} \begin{matrix} \\ CH_3CO \end{matrix}\Big\rangle O + H^{\cdot}.$$

Anlehnend an die Selbstionisation der Thioessigsäure sei auch an das Leitvermögen der reinsten Ameisensäure erinnert: dasselbe zeigte den relativ hohen Wert: $1{\cdot}5.10^{-5}$ und weist auf eine erhebliche Ionisierungstendenz der Ameisensäure als solcher hin. Die Dissociation kann symbolisiert werden entweder durch die Gleichung

1. $HCOOH \rightleftarrows HCOO' + H^{\cdot}$, oder im Hinblick auf die Labilität der Ameisensäuremolekel und die Tendenz zur Polymerisation:

2. $HCOOH \rightleftarrows C\Big\langle\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \rightleftarrows \left(C\Big\langle\begin{matrix} OH' \\ O \end{matrix}\right) + H^{\cdot}$, bezw. ein Polymeres dieses ungesättigten Anions.

Sechste Gruppe: **Die Ester.**

15. Schwefelsäuredimethylester, $SO_2(OCH_3)_2$,

Das Kahlbaumsche Präparat wurde erst an der Luft einer fraktionierten Destillation unterworfen:

Hauptfraktion, Sdp. 190° bei 767 mm, $\varkappa_0 = 3{\cdot}3.10^{-5}$.

Alsdann wurde diese Fraktion im Vakuum destilliert:

1. Fraktion:	Sdp. 75·0—75·5°	bei 10 mm	$\varkappa_{18}$	$= 0{\cdot}9.10^{-5}$
2. „	„ 75·5	„ 10 „	$\varkappa_{18}$	$= 0{\cdot}89$ „
3. „	„ 75·5	„ 10 „	$\varkappa_{18}$	$= 2{\cdot}3$ „

Hiernach dürfte der Schluss naheliegen, dass der Ester mit dem konstanten Siedepunkt nunmehr chemisch rein sei. Dass dieser Schluss unzulässig ist, bezw. dass das bisherige Kriterium der Reinheit, der konstante Siedepunkt einer Flüssigkeit, allein noch nicht genügt, um den Reinheitsgrad zu definieren, sei durch nachstehende Daten belegt: Der obige Ester vom konstanten Siedepunkt 75·5° (bei ca. 10 mm) wurde mit Phosphorpentoxyd versetzt, geschüttelt und abermals im luftverdünnten Raum fraktioniert:

Der Siedepunkt war wiederum konstant, die spezifische Leitfähigkeit betrug aber nur noch $\varkappa_{20} = 2{\cdot}6.10^{-6}$; alsdann wurde dieser ca.

[1]) Vergl. z. B. Gabriel, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 570 (1903); Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2460 (1903).

acht- bis zehnmal reinere Ester nochmals mit P_2O_5 geschüttelt und abermals fraktioniert: der Siedepunkt war wiederum konstant 85° bei 15 mm, und die spezifische Leitfähigkeit betrug: $\varkappa_{20} = 1{\cdot}0 . 10^{-6}$.

Dieser Ester wurde während eines Jahres im verschlossenen Gefäss mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel aufbewahrt und ergab für die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = 14{\cdot}1 . 10^{-5}$!

Wiederum wurde der Körper an der Luft fraktioniert und lieferte folgende Zahlen:

1. Fraktion:	Sdp.	—186°	$\varkappa_{25} = 1{\cdot}31 . 10^{-5}$
2. „	„	186·3—187	$\varkappa_{25} = 0{\cdot}49$ „
3. „	„	187 —188	$\varkappa_{25} = 0{\cdot}59$ „
4. „	„	188	$\varkappa_{25} = 1{\cdot}54$ „

Die Fraktionen 2—4 wurden vereinigt und im luftverdünnten Raum fraktioniert:

1. Fraktion:	Sdp.	92° bei 25 mm	$\varkappa_{25} = 0{\cdot}174 . 10^{-5}$
2. „	„	92 „ 25 „	$\varkappa_{25} = 0{\cdot}343 . 10^{-6}$
3. „	„	92 „ 25 „	$\varkappa_{25} = 0{\cdot}693 . 10^{-6}$
4. „	„	92 „ 25 „	$\varkappa_{25} = 0{\cdot}775 . 10^{-5}$

Die Fraktion 2 repräsentierte den kleinsten Wert für $\varkappa$ und wurde als die reinste angesehen; sie diente für die Ermittlung der Dielektrizitätskonstante.

Aus diesem Beispiel ersehen wir, wie notwendig es ist, sich nicht ausschliesslich auf den Siedepunkt zu verlassen, sondern zur Charakterisierung der Flüssigkeiten auch die spezifische Leitfähigkeit heranzuziehen: Die Empfindlichkeit derselben empfiehlt sie ohne weiteres zur Reinheitsbestimmung, so dass wir geradezu mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessungen eine fraktionierte Destillation der organischen Solvenzien bewerkstelligen können, — kleine Verunreinigungen oder geringfügige Spaltung des Körpers beim Destillieren äussern sich ja praktisch sehr wenig auf den Siedepunkt, sowie das spezifsche Gewicht u. s. w., beeinflussen dagegen erheblich das Leitvermögen der Flüssigkeit.

Es ist nur zu bedauern, dass in der organischen Chemie, wo es doch für den Gang, die Geschwindigkeit und Interpretation der Wechselwirkung der verschiedenen Stoffe so wesentlich ist, mit möglichst reinen und allseitig charakterisierten Verbindungen zu arbeiten, bisher in den seltensten Fällen auf die mittels physikochemischer Methoden möglichst vielseitig charakterisierte Reinheit der Objekte Gewicht gelegt wird.

Auf Grund dieser nennenswerten Eigenleitfähigkeit des Schwefelsäureesters, d. h. der Selbstionisation, kommen wir nun zu der Frage

nach der Art dieser elektrolytischen Spaltungsprodukte. Folgende Reaktionen dürften naheliegend sein:

$$SO_2(OCH_3)_2 \rightleftarrows SO_2(OCH_3)O' + CH_3^{\cdot} \rightleftarrows SO_2(O)_2'' + CH_3^{\cdot} + CH_3^{\cdot}.$$

Daneben könnte noch ein anderes Schema in Frage kommen (analog $CH_3COOR \rightleftarrows CH_3CO^{\cdot} + OR'$):

$$SO_2(OCH_3)_2 \rightleftarrows SO_2^{\cdot\cdot} + 2CH_3O'.$$

Es sei daran erinnert, dass der Schwefelsäureester neuerdings in der organischen Chemie zu Methylierungen[1]) verwendet wird.

16. Cyanessigsäuremethylester, $CH_2CNCOOCH_3$.

Kahlbaumsches Präparat, mit calciniertem Na_2SO_4 geschüttelt, filtriert und an der Luft fraktioniert:

1. Fraktion:	Sdp. 200—201°	bei 754 mm	$\varkappa_{25} = 0.449 . 10^{-6}$	
2. „	„ 202	„ 754 „	$\varkappa_{25} = 0.440$ „	
3. „	„ 202—202·5	„ 754 „	$\varkappa_{25} = 0.448$ „	
		im Mittel	$\varkappa_{25} = 0.446$ „	
				farblose Flüssigkeit.

17. Cyanessigsäureäthylester, $CH_2CNCOOC_2H_5$.

Mercksches Präparat; durch Destillation an der Luft wurde viel Vorlauf abgeschieden; der Siedepunkt des Esters war 208—208·5° bei 753 mm; es betrug $\varkappa_0 = 1{\cdot}02 . 10^{-6}$. Dieser „reine" Ester wurde nun im luftverdünnten Raum fraktioniert und gab die bei 98—99° (bei 18 bis 19 mm) übergehende Hauptfraktion, deren $\varkappa_{25} = 0{\cdot}36 . 10^{-6}$ war; farblose Flüssigkeit.

18. Benzoylessigester, $C_6H_5COCH_2 . COOC_2H_5$.

Das Kahlbaumsche Präparat, im luftverdünnten Raum destilliert, gab:

1. Fraktion:	Sdp. 185—186°	bei ca. 39 mm	$\varkappa_{25} = 2{\cdot}9 . 10^{-7}$
2. „	„ 185—186	„ 39 „	$\varkappa_{25} = 1{\cdot}5$ „

Beide Fraktionen wurden zusammengenommen und abermals destilliert, wobei der Siedepunkt unverändert blieb:

1. Fraktion: $\varkappa_{25} = 0{\cdot}994 . 10^{-7}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}691 . 10^{-7}$,

der Temperaturkoeffizient ist also $c = 0{\cdot}0175$

2 Fraktion:	$\varkappa_{25} = 0{\cdot}80 . 10^{-7}$	
3. „	$\varkappa_{25} = 0{\cdot}95$ „	
im Mittel	$\varkappa_{25} = 0{\cdot}90$ „	nahezu farblose Flüssigkeit.

[1]) Vergl. z. B. Chem. Centralbl. 1900, II, 614f.

19. Malonsäuredimethylester, $CH_2(COOCH_3)_2$.

Ein im Jahre 1900 abdestilliertes Produkt zeigte nach dreijährigem Stehen $\varkappa_{25} = 0{\cdot}394.10^{-6}$. Es wurde abermals frisch destilliert, wobei der Siedepunkt beinahe der ganzen Masse unverändert geblieben war (Sdp. 181—182° bei 752 mm); es betrug:

$$\varkappa_{25} = 0{\cdot}120 \,.\, 10^{-6}$$
$$\varkappa_{25} = 0{\cdot}0794 \,.\, 10^{-6}$$

der Temperaturkoeffizient ist also $c = 0{\cdot}020$.

Die Selbstionisation dieser letzten vier auch chemisch sehr reaktionsfähigen Ester ist daher unverkennbar und kann nun analog mit der elektrolytischen Spaltung der Ester überhaupt oder auch mit Berücksichtigung der CH_2-Gruppen gedeutet werden:

1. $CH_2CNCOOR \rightarrow CH_2CNCOO' + R^{\cdot}$; bezw.

1a. $CH_2CNCOOR \rightarrow H^{\cdot} + (HCCN.COOR)' \rightarrow H^{\cdot} + H^{\cdot} + (CCNCOOR)''$;

2. $C_6H_5COCH_2COOR \rightarrow C_6H_5COCH_2COO' + R'$, bezw.

$\rightarrow H^{\cdot} + (C_6H_5CO.CH.COOR)' \rightarrow H^{\cdot} + H^{\cdot} + (C_6H_5CO.C.COOR)''$;

3. $CH_2(COOR)_2 \rightarrow CH_2(COOR).COO' + R^{\cdot} \rightarrow CH_2(COO)'' + R^{\cdot} + R^{\cdot}$,

oder bezw.

3a. $CH_2(COOR)_2 \rightleftarrows \left(\underset{\swarrow}{HC}(COOR)_2\right)' + H^{\cdot} \rightleftarrows \left[\underset{\swarrow\searrow}{C}(COOR)_2\right]'' + H^{\cdot} + H^{\cdot}$,

d. h. in allen drei Typen (Cyanessig-, Benzoylessig- und Malonsäureester) dissociiert die Methylengruppe stufenweise Wasserstoffionen ab.

Hierbei ist es nebensächlich, ob wir die soeben skizzierten Modifikationen oder die tautomeren OH-Formen (z. B. $C_6H_5.C(OH):CH.COOR$) vor uns haben: es wird in beiden Fällen eine Dissociation in H-Ionen und die negativen Esterionen Platz greifen, während der Grad der Dissociation je nach der Konfiguration (Temperatur) ein anderer sein kann. — Dass unter gewissen Umständen neben der dargelegten Dissociation auch noch die Spaltung in Säure- und Alkylion, z. B. $CH_2CNCOOR \rightarrow CH_2CNCOO' + R^{\cdot}$ eintreten wird, erscheint von vornherein wahrscheinlich.

Zur weitern Begründung dieser Interpretation des Leitvermögens und der Annahme der skizzierten Dissociationsvorgänge sei noch auf folgende Tatsachen hingewiesen: Bereits 1891 habe ich[1]) gezeigt, dass der Malonsäureester in wässriger Lösung sich wie ein schwacher

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **23**, 639 (1891). — Siehe auch Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 2030 (1891).

Elektrolyt verhält; ganz neuerdings hat nun Vorländer[1]) in einer umfangreichen Studie diese Tatsache weiter begründet und den Nachweis erbracht, dass der Malonsäureester eine echte, wenn auch schwache Säure ist. — Anderseits hat Ehrenfeld[2]) den Beweis dafür angetreten, dass die CH_2-Gruppe befähigt ist, Wasserstoffionen abzudissociieren. Anlässlich des Cyanessigesters sei daran erinnert, dass auch er in wässriger Lösung Elektrolytnatur besitzt (Walden[3]). In gleicher Weise hat Guinchant[4]) auf verschiedenen Wegen die elektrolytische Dissociationsfähigkeit zahlreicher CH_2- und CH-Verbindungen nachgewiesen.

Schliesslich darf nicht unerwähnt bleiben, dass die CH_2-Gruppe mit Leichtigkeit ihren Wasserstoff z. B. durch Na-Atome ersetzt, dass andernfalls z. B. Natriummalonsäurediäthylester in alkoholischer Lösung durch Elektrolyse zu „Acetylentetrakarbonsäureester" führt (Mulliken)[5]), sowie dass auch Natriumacetessigsäureester in ($50^0/_0$igem) Alkohol sich elektrolysieren lässt (Mulliken, Weems[6]) (loc. cit.).

Siebente Gruppe: **Säureamide.**

20. Formamid, $HCONH_2$.

Zur Verwendung kam ein Kahlbaumsches Präparat.

Das Originalpräparat zeigte eine spezifische Leitfähigkeit

$$\varkappa_{25} = 230.10^{-5},$$

d. h. besass ein Leitvermögen, wie es nur guten Elektrolyten eigen ist.

Hierauf wurde es destilliert a) an der Luft, wobei die Hauptmenge bei 212—214° (765 mm) überging, darauf wurde dieses Destillat b) im luftverdünnten Raum fraktioniert, wobei die Mittelfraktion mit dem Siedepunkt 130° (bei 35 mm) als eine farb- und geruchlose ölige Flüssigkeit isoliert wurde. Die spezifische Leitfähigkeit dieses (zweimal durch Destillation gereinigten) Produktes betrug: $\varkappa_{25} = 177.10^{-5}$.

Unter der Voraussetzung, dass auch dieses den üblichen Kriterien für Reinheit und Einheitlichkeit vollkommen standhaltende Produkt doch nicht rein sei, da sein $\varkappa$-Wert ganz unverhältnismässig gross war, habe ich dasselbe einer weitern Reinigung durch Ausfrieren unterworfen, da nach Freer und Sherman[7]) das Formamid bei — 1° zu Kristallen erstarrt: Die bei — 1 bis — 2° gebildeten Kristalle wurden von der

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 271 (1903); vergl. dazu Goldschmidt u. Scholz, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1333 (1903).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 335 (1903).
[3]) Loc. cit. [4]) Diese Zeitschr., **24**, 174 (1897).
[5]) Amer. Chem. Journ. **15**, 526 (1893). [6]) Amer. Chem. Journ. **16**, 581 (1894).
[7]) Amer. Chem. Journ. **20**, 223 (1898).

noch nicht kristallisierten Masse durch Ablaufenlassen getrennt und gaben bei erneuter Bestimmung der Leitfähigkeit:

$$\varkappa_0 = 157.10^{-5}$$
$$\varkappa_{25} = 308 \text{ „ woraus } c = 0{\cdot}4!$$

Sämtliche unternommenen Versuche und angewandten Verfahren schienen also zu bekunden, dass eine wesentliche Verminderung der Eigenleitfähigkeit des Formamids praktisch nicht erreichbar ist, d. h. dass die erhaltene Probe, welche den üblichen Kriterien auf Reinheit Stich hält, ein einheitliches Produkt und „chemisch rein" sei. Wie irrtümlich diese Annahme und wie unzureichend der Siedepunkt allein ist, soll durch die nachstehenden weitern Versuche dargetan werden. Das rein scheinende Produkt ($\varkappa_{25} = 308.10^{-5}$) wurde während zehn Tagen über wasserfreiem Natriumsulfat stehen gelassen, alsdann abgegossen und aufs neue im luftverdünnten Raum fraktioniert: Sdp. 123 bis 124° bei 25 mm Druck.

1. Fraktion:	Vorlauf verworfen	
2. „	$\varkappa_{25} =$	206.10^{-5}
3. „	$\varkappa_{25} =$	81 „
4. „	$\varkappa_{25} =$	39 „

Die Fraktionen 3 und 4 wurden vereinigt und abermals bei demselben Druck und derselben Temperatur fraktioniert:

1. Fraktion gab für	$\varkappa_{25} =$	$210 . 10^{-5}$
2. „ „	$\varkappa_{25} =$	25 „
3. „ „	$\varkappa_{25} =$	4·7 „
4. „ „	$\varkappa_{25} =$	$4{\cdot}7 . 10^{-5}$

Nach 24stündigem Stehen war der Wert der Fraktionen 3 und 4 unverändert, d. h. die Substanz hatte (scheinbar) keine innere Umlagerung oder Veränderung erlitten. Die beiden identischen Fraktionen 3 und 4 repräsentierten ihrer Menge nach etwa den zehnten Teil der „reinen" Substanz; wegen der geringen Ausbeute dieses „reinsten" Formamids und der Identität der $\varkappa$-Werte für die letzten Fraktionen wurde von einer weitern Destillation Abstand genommen; es liess sich folgern, dass diese $\varkappa$-Werte durch fernere Destillation keine weitere nennenswerte Veränderung erfahren würden und dem wahren Wert für die Leitfähigkeit des Formamids nahe kommen[1]).

Aus diesen Daten erkennen wir, dass das durch Destillation, bezw. Ausfrierenlassen erhaltene „chemisch reine" Formamid seine spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = 308.10^{-5}$ bei andauernder gebrochener Destillation auf einen siebzigmal geringern Wert erniedrigt.

[1]) Der Schmelzpunkt dieses Formamids ist + 1·82°!

21. Acetamid, CH_3CONH_2.

Das von Merck bezogene Acetamid wurde an der Luft destilliert; die bei 221° i. D. (748 mm) übergehende mittlere Fraktion wurde mit Äther gewaschen, sie besass einen Schmelzpunkt = 82° und war geruchlos: sie konnte daher als „chemisch rein" angesehen werden. Die spezifische Leitfähigkeit betrug $\varkappa_{77} = 300.10^{-5}$.

Dass dieses Produkt jedoch noch Fremdkörper enthält und einer weitern Reinigung zugänglich ist, beweisen die folgenden Daten, welche auf eine sechsmalige fraktionierte Destillation dieses „reinen" Acetamids Bezug haben:

1. Destillation; die mittlere Fraktion besass $\varkappa_{77} = 64.10^{-5}$; diese Fraktion wurde bei der
2. Destillation abermals in drei Teile zerlegt, wobei die Mittelfraktion für $\varkappa_{77} = 54.10^{-5}$ lieferte; abermals wurde diese Mittelfraktion einer
3. Destillation unterworfen, wobei deren Mittelfraktion $\varkappa_{76} = 47.10^{-5}$ aufwies;
als dieses Produkt einer
4. Destillation unterzogen wurde, resultierte eine Mittelfraktion mit $\varkappa_{76} = 42.10^{-5}$, — die letztere lieferte bei der
5. Destillation eine Mittelfraktion mit $\varkappa_{80} = 30.10^{-5}$, welche ihrerseits bei der
6. Destillation eine mittlere Fraktion ergab, deren $\varkappa_{81} = 29.10^{-5}$ war, d. h. die spezifische Leitfähigkeit wies eine Konstanz auf, indem sie den Endwert praktisch erreicht zu haben schien.

Lassen wir nun die beobachteten hohen Endwerte der Leitfähigkeit als dem Form-, bezw. Acetamid an sich zukommend gelten, so würden diese Verbindungen eine Selbstionisation haben, wie sie bei etlichen geschmolzenen Elektrolyten (Salzen) konstatiert worden ist. Eine ähnliche Anomalie habe ich[1]) seinerzeit bei einem „anorganischen" Lösungsmittel, der konzentrierten Schwefelsäure, beschrieben: die Eigenleitfähigkeit dieses Körpers betrug $\varkappa_{25}$ = ca. 800.10^{-5}, d. h. nur 20- bis 30-mal mehr als für das Acetamid.

Wie nun zahlreiche Reaktionen der konzentrierten Schwefelsäure — bei Ausschluss von Wasser — eine Deutung finden in ihrer grossen Selbstionisation, bezw. in der Anwesenheit einer nicht unerheblichen Menge von $H^{\cdot}$- und SO_4''-Ionen, so lassen sich auch manche Umsetzungen des Formamids, bezw. der Säureamide überhaupt, zurückführen auf die Selbstionisation dieser Körperklasse.

---

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **29**, 383 (1902).

Die elektrolytische Spaltung des Formamids, bezw. der Säureamide überhaupt, kann nach mehrern Richtungen hin verlaufen:

1. $HCONH_2 \rightleftarrows HCONH' + H^{\cdot} \rightleftarrows (HCON)'' + H^{\cdot} + H^{\cdot}$,

2. $HCONH_2 \rightleftarrows (HCO)^{\cdot} + NH_2'$.

Die erste Gleichung findet z. B. eine Begründung in dem Verhalten der Säureamide gegenüber metallischem Natrium, wobei mit relativer Leichtigkeit Natriumsalze $RCONHNa$, $RCONNa_2$ sich bilden[1]), die durch Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet sind.

Die zweite Gleichung, bezw. die Bildung des Anions NH_2', und des Kations $(HCO)^{\cdot}$ ist einerseits begründet in der direkten Spaltung von NH_3 in $NH_2' + H^{\cdot}$, bezw. $NH'' + H^{\cdot} + H^{\cdot}$ u. s. w., wie sie von Frenzel[2]) nachgewiesen worden ist, anderseits in der wiederholt gemachten und mit den Messungen in Einklang gebrachten Annahme von Kationen $(RCO)^{\cdot}$ (van 't Hoff, Euler u. a.)[3]).

Da das Formamid unzweifelhaft ein hochmolekularer Körper ist — das eigenartige Verhalten beim Destillieren weist ebenfalls darauf hin —, die Polymerisation aber in besonders ausgeprägter Form bei Hydroxylverbindungen auftritt, so lässt sich rückwärts folgern, dass in dem Formamid auch tautomere Formen (Isoamide)[4]) möglich sind, z. B.

$$C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown NH_2\end{matrix} \quad \text{oder} \quad C\begin{matrix}\diagup OH \\ = NH. \\ \diagdown H\end{matrix}$$

Allgemein: 3. $$RC\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown NR_1\end{matrix} \rightarrow \left(RC\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown NR_1\end{matrix}\right)' + H^{\cdot}.$$

Stellt daher das Formamid ein Gemisch verschiedener Formen dar, so wird es als Lösung erst recht eine Ionisation fördern und zeigen.

Hieran anknüpfend, seien noch folgende Tatsachen in Erinnerung gebracht. Walker[5]), Walker und Aston[5]), sowie Wood[5]) haben die

---

[1]) Vergl. z. B. Blacher, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 433. 2352 (1895); Titherley, Journ. Chem. Soc. **71**, 467ff. (1897); elektrolytisches Verhalten der Säureamide bei Zusatz von Natronlauge: Hantzsch und Voegelen, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3142 (1901).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 486ff. (1900). — Siehe auch Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 137 (1899).

[3]) Vergl. oben, Ester.

[4]) Eschweiler, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1003 (1897) — Hantzsch und Voegelen, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3142 (1901). — Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3558 (1901); Diese Zeitschr. **30**, 529 (1899). — Brühl, Diese Zeitschr. **25**, 588 (1898). — Vergl. auch Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2459 (1903).

[5]) Walker, Diese Zeitschr. **4**, 329ff. (1889). — Walker und Aston, Journ. Chem. Soc. **67**, 581 (1895). — Wood, Journ. Chem. Soc. **83**, 576 (1903).

basischen Eigenschaften des Acetamids (bezw. Benzamids, Acetanilids) nach chemischen Methoden quantitativ gemessen, wobei die Dissociationskonstante von derselben Grössenordnung sich ergab $\varkappa = 0{\cdot}0033.10^{-11}$, wie für Harnstoff, Koffeïn, Dimethylpyron (Wood).

Das elektrische Leitvermögen der Amide ist wiederholt in wässriger Lösung gemessen und damit ihre Elektrolytnatur nachgewiesen worden. Bader[1]) zeigte an zahlreichen Cyanamidoverbindungen, dass solche meist gute Elektrolyte sind. Für Acetamid liegen Messungen von Traube[2]) vor, und auch Weems[3]) bestätigt, dass dieser Körper in wässriger Lösung eine hohe Leitfähigkeit besitzt. Von Trübsbach[4]) wurden Karbamid und mannigfaltige Abkömmlinge desselben (Ureïde) untersucht, z. B. Parabansäure, Barbitursäure und deren Nitro- und Chlorprodukte, Dialursäure, Alloxantin, Alloxan u. a. ergaben relativ hohe Leitfähigkeitswerte. Ebenso konstatierte Ewans[5]) für Formanilid das Verhalten wahrer Elektrolyte.

In flüssigem Ammoniak haben Franklin und Kraus[6]) Acetamid und Sulfosäureamide der Leitfähigkeitsmessung unterworfen: namentlich die letztern Amide erwiesen sich als gute Elektrolyte, was wir dahin deuten können, dass den Sulfamiden ausgeprägt saure Eigenschaften zukommen.

Sowohl die basischen, als auch die sauren Funktionen der Amide sind nun eingehend — nach chemischen und physikalischen Methoden — von Hantzsch und Voegelen[7]) untersucht worden, wobei sich ergab, dass die tautomeren (d. h. polymeren), sogenannten Isoamide, *RC(OH):NH* in Salze, bezw. Ionen der echten Säuren übergehen und in wässriger Lösung wie wahre Salze den Strom leiten, während die Eigenleitfähigkeit der wahren Amide sehr gering (nach Hantzsch und Voegelen praktisch gleich Null) ist[8]).

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass von den Amiden sowohl Metallsalze[9]), als auch Salze mit Säuren, als auch Additionsprodukte

---

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 304 (1890). — Vergl. auch Hantzsch und Dollfus, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 255 (1902).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1861 (1891).

[3]) Amer. Chem. Journ. **16**, 587 (1894).

[4]) Diese Zeitschr. **16**, 708 (1895). [5]) Journ. Chem. Soc. **69**, 96 (1896).

[6]) Amer. Chem. Journ. **23**, 292 (1900).

[7]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3142. 3149 ff. (1901); vergl. auch Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 226 (1902).

[8]) Vergl. noch Hantzsch und Dollfus, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 226. 249. 263 (1902).

[9]) Vergl. die besonders interessanten Quecksilbersalze der Säureamide etc.:

mit Neutralsalzen[1]) bekannt sind, woraus auf den amphoteren Charakter dieser Verbindungen, bezw. die Abspaltung von amphoteren Ionen aus den Säureamiden geschlossen werden muss.

Achte Gruppe: Nitrile.

22. Acetonitril, CH_3CN.

Ein Mercksches Präparat wurde (1901) mit Bleioxyd geschüttelt und über Phosphorpentoxyd destilliert; nach Abtrennung des geringen Vorlaufs ging die ganze Menge glatt zwischen 80·0—80·5° (bei 750 ccm Druck) über und ergab für die spezifische Leitfähigkeit die folgenden Werte:

$$\varkappa_0 = 0{\cdot}445 . 10^{-5}$$
$$\varkappa_{25} = 0{\cdot}613 . 10^{-5}, \text{ demnach } c = 0{\cdot}015.$$

Hiernach könnte es scheinen, dass die chemische Reinheit dieses Stoffes vollkommen garantiert gewesen sei. Wie sehr die Annahme irrtümlich gewesen ist, habe ich erst nach nahezu hundertmaliger Destillation des Lösungsmittels erkennen können.

Bei einer zweitmaligen Reindarstellung des Solvens erhielt ich folgende Daten, wobei der Siedepunkt stets die Einheitlichkeit und Reinheit des Körpers scheinbar dokumentierte:

Einmal mit P_2O_5 behandelt und damit destilliert:

1. Fraktion: $\varkappa_0 = 0{\cdot}3 . 10^{-5}$
2. „ $\varkappa_0 = 0{\cdot}73$ „

Abermals über P_2O_5 umdestilliert:

1. Fraktion: $\varkappa_0 = 0{\cdot}15 . 10^{-5}$
2. „ $\varkappa_0 = 0{\cdot}13$ „

Eine weitere Destillationsprobe, immer mit P_2O_5, ergab: $\varkappa_0 = 0{\cdot}206 . 10^{-5}$. Als Minimum ergab sich demnach — nach mehrmaliger Destillation über Phosphorpentoxyd — ein Wert $\varkappa_0 = 0{\cdot}1$ bis $0{\cdot}2 . 10^{-5}$.

Als nun (im Jahre 1903) die Wiederholung der Leitfähigkeitsmessungen im Acetonitril in Angriff genommen wurde, diente ein Kahlbaumsches Präparat zu den Versuchen.

Dasselbe wurde mit calciniertem Natriumsulfat mehrere Wochen behandelt und alsdann destilliert; der Siedepunkt des Produktes war stets glatt, wobei nur Destillate in Frage kamen, die innerhalb einiger Zehntelgrade übergingen, und zwar:

Ley und seine Schüler, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1357 (1899); **35**, 1313 (1902); Diese Zeitschr. **42**, 690 (1903). — Siehe auch Kieseritzki, Diese Zeitschr. **28**, 385 (1899), sowie die citierten Untersuchungen von Hantzsch.

[1]) Vergl. u. a. Titherley, Journ Chem Soc. **79**, 413 (1901).

Sdp. 80·5—80·8° bei 746 mm $\varkappa_0 = 0\cdot399 . 10^{-5}$
$\varkappa_{25} = 0\cdot559$ „ ($c = 0\cdot0111$)
Sdp. 81·0—81·2° bei 752 mm $\varkappa_0 = 0\cdot3839$ „
$\varkappa_{25} = 0\cdot5161$ „ ($c = 0\cdot0148$).

Diese Leitfähigkeitswerte änderten sich auch bei wiederholter Destillation nur um weniges.

Hierauf wurde ein Destillieren des konstant siedenden Produktes in Fraktionen vorgenommen, wobei jede Fraktion getrennt gemessen wurde.

Ein Beispiel diene zur Illustration dieses Verfahrens:

1. Fraktion des frischen Kahlbaumschen, über Na_2SO_4 getrockneten Produktes $\varkappa_{25} = 0\cdot55 . 10^{-5}$
2. Fraktion: $\varkappa_{25} = 0\cdot36$ „
3. „ $\varkappa_{25} = 0\cdot28$ „

Es erschien daher nahezu unmöglich, $\varkappa$-Werte zu erreichen, welche kleiner als $\varkappa_{25} = 0\cdot2 . 10^{-5}$ sind. Da es für die auszuführenden Messungen an Salzen notwendig war, ein Solvens mit möglichst geringer Eigenleitfähigkeit zu erhalten, anderseits ein grösserer Vorrat des reinen Acetonitrils unumgänglich war, so wurde auf das oben erwähnte — bereits schon benutzte und seinerzeit an den gelösten Salzen abdestillierte — Acetonitril zurückgegangen, das daher drei Jahre in einer braunen Flasche gestanden hatte.

Die mit Na_2SO_4 geschüttelte alte Probe gab bei der Destillation folgende Daten, wobei der Siedepunkt während der verschiedenen Fraktionierungen nahezu unverändert blieb und normal war:

Erste Destillation:

1. Fraktion: $\varkappa_{25} = 0\cdot18 . 10^{-5}$
2. „ $\varkappa_{25} = 0\cdot26$ „
3. „ $\varkappa_{25} = 0\cdot57$ „
4. „ $\varkappa_{25} = 1\cdot7$ „

Fraktion 1. und 2. wurde vereinigt und abermals destilliert:

1a. Fraktion: $\varkappa_{25} = 0\cdot19 . 10^{-5}$
2a. „ $\varkappa_{25} = 0\cdot62 . 10^{-6}$
3a. „ $\varkappa_{25} = 1\cdot20$ „
4a. „ $\varkappa_{25} = 2\cdot5$ „

Die Fraktionen 2a und 3a wurden vereinigt und zum Lösen von nicht flüchtigen Salzen für Leitfähigkeitsmessungen benutzt.

Die sehr verdünnten salzhaltigen Lösungen wurden nunmehr wiederum destilliert, um das reine Lösungsmittel zurückzugewinnen, — hierbei resultierte folgendes Zahlenbild, bei konstant siedenden Destillaten:

1. Fraktion:	$\varkappa_{25}$ = 3·0 . 10^{-6}
2. „	$\varkappa_{25}$ = 3·7 „
3. „	$\varkappa_{25}$ = 7·5 „
4. „	$\varkappa_{25}$ = 20 „

(kleiner flüssiger Rest).

Die Fraktionen 1, 2 und 3 wurden nun vereinigt und abermals destilliert:

1a. Fraktion:	Sdp. 82·0—82·1°	bei ca. 769 mm	$\varkappa_{25}$ = 2·5 . 10^{-6}
2a. „	„ 82·1—82·2	„ 769 „	$\varkappa_{25}$ = 0·62 „
3a. „	„ 82·2—82·5	„ 769 „	$\varkappa_{25}$ = 0·62 „
4a. „	„ 82·5—82·7	„ 769 „	$\varkappa_{25}$ = 1·8 „

(kleiner flüssiger Rest).

Anderseits wurden die Fraktionen mit hohem $\varkappa$ vereinigt (4, 1a und 4a) und destilliert:

1b. Fraktion:	$\varkappa_{25}$ = 3·4 . 10^{-6}
2b. „ } 3b. „ }	$\varkappa_{25}$ = 0·9 „
4b. „	$\varkappa_{25}$ = 1·2 „

(kleiner flüssiger Rest).

Aus diesen Fraktionen ergab sich der wertvolle Wink, dass es möglich ist, das Leitvermögen des Acetonitrils $<$ als $1{\cdot}0.10^{-6}$ zu erhalten, indem bereits Werte, wie $\varkappa_{25} = 0{\cdot}62 . 10^{-6}$ erreicht worden waren.

Nunmehr wurde die Zuflucht zu den Acetonitrilproben genommen, welche seinerzeit über Na_2SO_4 destilliert worden waren und $\varkappa_{25} = 0{\cdot}3.10^{-5}$ aufgewiesen hatten. Sie wurden von den gelösten (nicht flüchtigen) Salzen abdestilliert, mit Phosphorpentoxyd versetzt und während eines Monats unter öfterm Schütteln stehen gelassen. Nachdem unten ein gelbliches Öl sich ausgeschieden hatte, wurde die klare farblose Flüssigkeit getrennt und einer fraktionierten Destillation unterworfen:

Erstmalige Destillation:

1. Fraktion:	$\varkappa_{25}$ = 3·4 . 10^{-6}
2. „	$\varkappa_{25}$ = 1·6 „
3. „	$\varkappa_{25}$ = 0·41 „
4. „	$\varkappa_{25}$ = 0·44 „
5. „	$\varkappa_{25}$ = 2·2 „

Zweitmalige Destillation, wobei die Fraktionen 2, 3 und 4 vereinigt wurden:

1a. Fraktion:	$\varkappa_{25}$ = 2·2 . 10^{-6}
2a. „	$\varkappa_{25}$ = 0·396 „
3a. „	$\varkappa_{25}$ = 0·399 „
4a. „	$\varkappa_{25}$ = 0·41 „

Als Minimalwert für das Leitvermögen ergab sich daher ein Wert:

$$\underline{\varkappa_{25} = 0{\cdot}398 . 10^{-6}}$$

$$\underline{\varkappa_0 = 0{\cdot}3195 . 10^{-6}}, \text{ also } c = 0{\cdot}00973.$$

Für eine andere Serie wurden erhalten:

$\varkappa_{25} = 0.497 . 10^{-6}$

$\varkappa_0 = 0.307$ „ darnach $c = 0.0101$.

Um zu prüfen, inwieweit die gelöste Luft auf diese Änderungen der Leitfähigkeitswerte des Acetonitrils einen Einfluss haben könnte, wurde eine Probe, deren $\varkappa_{25} = 1.45 . 10^{-6}$ betrug, während 1 Stunde und 20 Minuten mit einem von Kohlensäure und Wasser befreiten Luftstrom behandelt: der $\varkappa$-Wert war unverändert geblieben, bezw. betrug $\varkappa_{25} = 1.47 . 10^{-6}$.

Aus diesem Verhalten des Acetonitrils erkennen wir abermals und besonders anschaulich, erstens wie unzulänglich der Siedepunkt bei der Charakterisierung der Reinheit eines Stoffes ist, und zweitens, welche schätzbaren Dienste das Leitvermögen bei der fraktionierten Destillation erweisen kann.

23. Propionitril, CH_3CH_2CN.

Das Kahlbaumsche Präparat wurde etliche Wochen mit geglühtem Natriumsulfat in Berührung gelassen und alsdann — vor jedesmaligem Gebrauch — frisch destilliert. Der Gang der Änderung des Leitvermögens bei den einzelnen Fraktionen ist aus den folgenden Zahlen ersichtlich:

1. Fraktion:	Sdp. 97·5°	$\varkappa_{25} = 0.553 . 10^{-6}$
2. „	„ 97·8—98·0°	$\varkappa_{25} = 0.149$ „
3. „	„ 98—99°	$\varkappa_{25} = 0.193$ „

Bei weitern Proben wurden stets für die Hauptfraktion (Sdp. ca. 98°) $\varkappa$-Werte erhalten, die um $\varkappa_{25} = 0.2 . 10^{-6}$ schwankten.

Dass diese Werte jedoch nicht die Minimalwerte des Leitvermögens repräsentieren, wurde erst erkannt, als man die einmal in Gebrauch gewesenen Mengen dieses Propionitrils behufs Wiedergewinnung zuerst von den gelösten nicht flüssigen Salzen abdestillierte, wobei ein kleiner Vorlauf und Nachlauf abgetrennt wurden, und nunmehr die (roh herausgetrennte) Hauptmenge einer neuen sorgfältigen Fraktionierung unterwarf: wiederum wurden Vor- und Nachlauf besonders aufgefangen, während die Hauptfraktion von dem konstanten Siedepunkt 97—98° (je nach dem Barometerstande) zu den weitern Lösungs- und Leitfähigkeitsversuchen benutzt wurde. Die Eigenleitfähigkeit eines derart gewonnenen Propionitrils ergab Werte, die praktisch = Null gesetzt werden können, d. h. $\varkappa_{25} < 0.1 . 10^{-8}$.

Nebenbei sei wiederum darauf hingewiesen, dass auch in der ho-

mologen Reihe der Nitrile die Eigenleitfähigkeit um so kleiner wird, je weiter das Objekt vom Anfangsglied sich entfernt:

	HCN	CH_3CN	C_2H_5CN
Minimalwert	$\varkappa_0 = 0{\cdot}047 . 10^{-5}$	$\varkappa_0 = 0{\cdot}32 . 10^{-6}$	$\varkappa_0 < 0{\cdot}1 . 10^{-8}$

24. Glykolsäurenitril, Formaldehydcyanhydrin, $H.C\begin{cases}ON\\CH\\H\end{cases}$.

Kahlbaumsches Präparat; bei der Destillation erwies es sich, dass dieser Körper sehr viel Wasser enthielt. Nach einer erstmaligen Destillation des Rohproduktes im luftverdünnten Raum wurde die bei ca. 100° siedende Fraktion mit geglühtem Natriumsulfat, alsdann mit wasserfreiem Kupfersulfat getrocknet. Nach wiederholt vorgenommener Destillation wurde schliesslich eine Quantität des reinen bei 98° (10 mm Druck) siedenden Präparats isoliert.

Die Eigenleitfähigkeit dieses stark polymerisierten Körpers betrug:

$$\varkappa_{25} = 0{\cdot}843 . 10^{-5}$$
$$\varkappa_0 = 0{\cdot}516 . 10^{-5}, \text{ daraus } c = 0{\cdot}0254.$$

25. Milchsäurenitril, Aldehydcyanhydrin, $CH_3C\begin{cases}OH\\CN\\H\end{cases}$.

Kahlbaumsches Präparat; nach mehrfacher Destillation im luftverdünnten Raum wurden Fraktionen erhalten, deren Siedepunkt 83—89° (bei 12—20 mm) war; nach dem Durchleiten von trockner Kohlensäure betrug $\varkappa_{25} = 0{\cdot}494 . 10^{-5}$ (im Jahre 1903). Bei einer andern Serie (1901) wurde ohne Kohlensäurebehandlung $\varkappa_0 = 0{\cdot}316 . 10^{-5}$ erhalten.

26. Äthylencyanid, $\begin{matrix}CH_2CN\\|\\CH_2CN\end{matrix}$.

Kahlbaumsches Präparat. Bei der Destillation im luftverdünnten Raum wurde die bei 88—90° (Druck = 48—52 mm) übergehende Mittelfraktion erhalten, für welche folgende Leitfähigkeitswerte ermittelt wurden (1901):

$$\left.\begin{matrix}\varkappa_{60} = 0{\cdot}150 . 10^{-5}\\ \varkappa_{63} = 0{\cdot}158 . 10^{-5}\end{matrix}\right\} c = 0{\cdot}018 \qquad \left.\begin{matrix}\varkappa_{63} = 0{\cdot}158 . 10^{-5}\\ \varkappa_{72} = 0{\cdot}178 \quad ,,\end{matrix}\right\} c = 0{\cdot}016.$$

Die Werte ändern sich auch bei mehrmaligem Umdestillieren wenig; so wurde (1903) an einer zweimal fraktionierten Probe $\varkappa_{60} = 0{\cdot}190 . 10^{-5}$ beobachtet.

27. Benzonitril, C_6H_5CN.

Kahlbaumsches Präparat; mit geglühtem Calciumchlorid getrocknet, gab dasselbe bei der Destillation die bei 88° (20 mm) siedende Mittelfraktion, deren spezifische Leitfähigkeit im Minimum bisher $\varkappa_{25} = 0{\cdot}331.10^{-5}$ betrug. Bei andern Destillationen wurden etwas höhere Zahlen gefunden, z. B. $\varkappa_0 = 0{\cdot}336.10^{-5}$, $\varkappa_{25} = 0{\cdot}4345.10^{-5}$, daraus der Temperaturkoeffizient $c = 0{\cdot}0117$.

28. Benzylcyanid, $C_6H_5CH_2CN$.

Kahlbaumsches Präparat; nach dem Trocknen mit geglühtem Calciumchlorid wurde der Körper destilliert, wobei die Mittelfraktion bei 127° (23—25 mm) überging. Der bisher erhaltene Minimalwert der spezifischen Leitfähigkeit eines mehrmals im Vakuum umdestillierten Produktes war $\varkappa_{26} = 0{\cdot}40.10^{-6}$.

Eine andere Probe gab: $\varkappa_0 = 0{\cdot}110 . 10^{-5}$
$\varkappa_{25} = 0{\cdot}156$ „ daraus $c = 0{\cdot}017$.

Ein drei Jahre altes Präparat, dessen $\varkappa_0 = 0{\cdot}28.10^{-6}$ betragen hatte (1901), gab (1903) $\varkappa_{25} = 0{\cdot}407.10^{-5}$, hatte demnach beim Stehen im braunen verschlossenen Glasgefäss eine Veränderung erlitten.

Die Nitrile sind (schwache) Basen. Gleich der erste Repräsentant, der Cyanwasserstoff, gibt Verbindungen mit Halogenwasserstoffsäuren, die seit langer Zeit bekannt sind. Dass auch die höhern Glieder mit (komplexen) Säuren salzartige Verbindungen liefern, wiesen A. v. Bayer und Villiger[1]) nach, indem sie Propionitril, Butyronitril u. s. w. mit Ferro-, Ferri- und Kobalticyanwasserstoff zu kristallinischen Produkten kombinieren konnten. Die Affinitätskonstanten dieser schwachen Basen wurden zuerst von Walker[2]) (mittels Verseifung des Methylacetats), dann von Walker und Aston[2]) und von Wood[2]) ermittelt.

Anderseits zeigt schon das erste Glied (HCN), dass den Nitrilen auch saure Funktionen zukommen, indem die Blausäure mit Metallen Salze zu bilden vermag. Dieser amphotere Charakter bestätigt sich auch durch die Leitfähigkeitsmessungen von Kahlenberg und Schlundt[3]) in flüssigem Cyanwasserstoff, wobei sowohl Basen (z. B. Amylamin,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3616 (1901).

[2]) Walker, Diese Zeitschr. **4**, 319 (1889); Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4118 (1901). — Walker und Aston, Journ. Chem. Soc. **67**, 581 (1895). — Wood, Journ. Chem. Soc. **83**, 576 (1903).

[3]) Journ. Phys. Chem. **6**, 447 (1902).

Strychnin), als auch Säuren (z. B. Chlorwasserstoff) in diesem Solvens gute Elektrolyte liefern.

Durch die eingehenden Messungen von Hantzsch[1]) ist nun der Nachweis erbracht worden, dass die Nitrile — analog z. B. den Nitrokörpern — in zwei Modikationen auftreten: als normale Cyanverbindungen, die die echten, indifferenten, bezw. undissociierten Cyanide repräsentieren, und als Isocyanverbindungen, welche Ionen und Salze erzeugen, wobei das Metall also nicht an Kohlenstoff, sondern an Stickstoff gebunden ist. Besonders augenscheinlich tritt dieser Umstand bei dem Cyanoform hervor, das in wässriger Lösung sofort in die Isoform sich umlagert:

$$HC(CN)_3 \rightleftarrows C\begin{matrix}\diagup (CN)_2 \\ \diagdown CNH\end{matrix} \rightleftarrows \left(C\begin{matrix}\diagup (CN)_2 \\ \diagdown CN\searrow\end{matrix}\right)' + H^{\cdot};$$

das Isocyanoform ist eine starke Säure, der Trichloressigsäure vergleichbar.

Wenn das Tricyanderivat beim Lösen in Wasser sofort die intramolekulare Umlagerung in die Isoform erfährt, so liegt es nahe, auch für die Monocyanderivate u. s. w. jene Umlagerungsfähigkeit prinzipiell zuzulassen; praktisch wird man mit einer sehr kleinen Geschwindigkeit, bezw. mit sehr geringen Mengen für das Isoprodukt rechnen müssen. In der homologen Reihe der Monocyanide, angefangen mit HCN, werden wir bei den ersten Gliedern die grösste Selbstionisation antreffen. Anlehnend an die Umlagerung in die Isoform, welche zu Säuren führt, können wir folgendes Ionisationsschema für die freien Cyanide, z. B. Acetonitril, aufstellen:

$$CH_3CN \rightleftarrows C\begin{matrix}\diagup H_2 \\ \diagdown CNH\end{matrix} \rightleftarrows \left(C\begin{matrix}\diagup H_2 \\ \diagdown CN\searrow\end{matrix}\right)' + H^{\cdot}.$$

Daneben muss noch die Dissociation nach folgender Gleichung ins Auge gefasst werden:

$$CH_3CN \rightleftarrows CH_3^{\cdot} + CN', \text{ bezw.}$$
$$RCN \rightleftarrows R^{\cdot} + CN'.$$

Neunte und zehnte Gruppe: **Rhodanide und Senföle.**

Die Gewinnung von reinen Rhodaniden — mit möglichst geringer Eigenleitfähigkeit — ist mit sehr erheblichen praktischen Schwierigkeiten verknüpft. Zur Illustration seien die mannigfachen Versuche mit dem Methylrhodanid etwas ausführlicher beschrieben.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 575 (1899); Hantzsch und Osswald, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 641 (1899).

29. Methylrhodanid, Methylsulfocyanat, CH_3SCN.

Ein Kahlbaumsches Präparat wurde direkt der fraktionierten Destillation unterworfen. Die Mittelfraktion siedete glatt bei 130·5° (757 mm) und gab $\varkappa_0 = 0{\cdot}86 . 10^{-5}$.

Ein Mercksches Präparat lieferte bei direkter Destillation eine konstant siedende Mittelfraktion, deren $\varkappa_{44} = 2{\cdot}68 . 10^{-5}$ betrug. Dieses Destillat wurde nur mit Wasser gewaschen, mit calciniertem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und fraktioniert; die Mittelfraktion ging bei 129—129·50 (755 mm) über und besass (statt $\varkappa_{44} = 2{\cdot}68 . 10^{-5}$): $\varkappa_{44} = 1{\cdot}20 . 10^{-5}$. Durch die Behandlung mit Wasser konnten die eventuell gelösten Salze u. s. w. entfernt worden sein, dagegen lag die Möglichkeit vor, dass Spuren von Wasser nachgeblieben waren. Das eben skizzierte Destillat wurde daher mit P_2O_5 behandelt, wobei die Flüssigkeit gelb, braun bis schwarz wurde, — eine zweimalige Destillation lieferte — wiederum bei konstantem Siedepunkt — ein Präparat: $\varkappa_{45} = 1{\cdot}38 . 10^{-5}$. Es haben daher alle chemischen Reinigungsverfahren keine merkliche Verminderung des Leitungsvermögens ergeben.

Alsdann wurde wiederum das Kahlbaumsche Methylsulfocyanat einer weitern Reinigung unterworfen. Das oben beschriebene Präparat ($\varkappa_0 = 0{\cdot}86 . 10^{-5}$) wurde nach mehrwöchentlichem Stehen in verschlossener brauner Flasche aufs neue bestimmt: $\varkappa_0 = 2{\cdot}1 . 10^{-5}$. Der Körper hatte sich daher wesentlich verändert. Er wurde mit Wasser gewaschen, mit calciniertem Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert: die Mittelfraktion ging bei 129·5° konstant über; ihr Leitvermögen war:

$$\varkappa_{40} = 0{\cdot}660 . 10^{-5}$$
$$\varkappa_{40} = 0{\cdot}699 \;\;„\;\; \text{daraus } c = 0{\cdot}007.$$

Auf Grund dieser mannigfachen Versuche kann man — so scheint es — annehmen, dass dem chemisch reinen Methylsulfocyanat eine Eigenleitfähigkeit zukommt, die nach verschiedenen Reinigungsverfahren zu dem Grenzwert $\varkappa_{40} = 0{\cdot}660 . 10^{-5}$ führt. Dieser Wert ist jedoch keinesfalls der Minimalwert. Um diesem näher zu kommen, müssen statt der obigen chemischen Verfahren wiederholte Destillationen vorgenommen werden. Zum Beweise dafür sei eine Serie von Betrachtungen hierhergesetzt:

Das Ausgangsmaterial (Mercks Präparat) besass: $\varkappa_{25} = 12{\cdot}0 . 10^{-5}$.

Erstmalige Destillation:

1. Fraktion:	Vorlauf		$\varkappa_{25} = 2{\cdot}71 . 10^{-5}$
2. „	Sdp. 130°		$\varkappa_{25} = 0{\cdot}877$ „
3. „	„	130—131°	$\varkappa_{25} = 0{\cdot}711$ „
4. „	Rest, Flüssigkeit, verworfen.		

Zweitmalige Destillation der vereinigten Mittelfraktion 2 und 3 (bei 762 mm):

1. Fraktion:	verworfen		
2. „	Sdp. 130°	$\varkappa_{25} = 0{\cdot}146.10^{-5}$	Minimalwerte
3. „	„ 130—135°	$\varkappa_{25} = 0{\cdot}325.10^{-5}$	Minimalwerte
4. „	wenig Flüssigkeit, verworfen.		

Um nachzuschauen, ob die Luft einen Einfluss auf diese $\varkappa$-Werte ausübt, wurde eine frische Probe ($\varkappa_{25} = 0{\cdot}22.10^{-5}$) mit einem Luftstrom, der von Kohlensäure und Feuchtigkeit möglichst befreit war, während einer Stunde behandelt: eine Abnahme der Leitfähigkeit fand nicht statt, dagegen stieg die letztere auf $\varkappa_{25} = 0{\cdot}28.10^{-5}$.

30. Äthylrhodanid, $CH_3CN_2{\cdot}S{\cdot}CN$.

Das Mercksche Präparat wurde direkt fraktioniert:

Erstmalige Destillation (das käufliche Rhodanid hatte $\varkappa_{25} = 1{\cdot}53.10^{-5}$):

1. Fraktion:	Sdp. bis 143°	$\varkappa_{25} = 0{\cdot}343.10^{-5}$
2. „	„ ca. 143°	$\varkappa_{25} = 0{\cdot}45$ „
3. „	„ ca. 144°	$\varkappa_{25} = 0{\cdot}699$ „
4. „	„ 144—145°	$\varkappa_{25} = 4{\cdot}21$ „
5. „	wenig flüssiger Rest.	

Zweitmalige Destillation der vereinigten Fraktion 1 bis 4 (bei 752 mm) ergab:

1. Fraktion:	Sdp. 143°	$\varkappa_{25} = 0{\cdot}597.10^{-5}$	
2. „	„ 143—144°	$\varkappa_{25} = 0{\cdot}262$ „	Minimalwerte
3. „	„ 144°	$\varkappa_{25} = 0{\cdot}366.10^{-5}$	Minimalwerte
4. „	wenig flüssiger Rest.		

31. Methylensenföl, $CN{-}N{=}C{=}S$.

Mercksches Präparat; direkt destilliert, lieferte es eine Mittelfraktion vom Siedepunkt 117° (bei 758 mm), deren spezifische Leitfähigkeit im geschmolzenen Zustande (bei 50°) $\varkappa_{50} = 0{\cdot}33.10^{-6}$ betrug.

Wiederholte Destillationen des Produktes gaben Werte von derselben Grössenordnung, die zwischen 0·3 bis $0{\cdot}7.10^{-6}$ schwankten.

32. Äthylsenföl, $CH_3CN_2{-}N{=}C{=}S$.

Das Mercksche Präparat wurde direkt destilliert; die bei ca. 132° übergegangene Mittelfraktion besass $\varkappa_{25} = 0{\cdot}55.10^{-5}$.

Die zweitmalige Fraktionierung ergab (bei 760 mm):

1. Fraktion:	Sdp. 131—131·5°	$\varkappa_{25} = 0{\cdot}465.10^{-6}$
2. „	„ 131·5—132°	$\varkappa_{25} = 0{\cdot}605.10^{-6}$
3. „	„ 132—133°	$\varkappa_{25} = 0{\cdot}2.10^{-5}$
4. „	wenig flüssiger Rest.	

Die Alkylrhodanide weisen in mehrfacher Beziehung eine auffallende Analogie mit den Alkylcyaniden auf. Während aber die che-

mischen Funktionen der letztern wiederholt auf physiko-chemischem Wege untersucht und bestimmt und die intramolekularen Umlagerungen verfolgt worden sind, liegen für die Alkylrhodanide bisher keine Affinitätsmessungen vor.

Dass den Rhodaniden basische Eigenschaften zukommen, kann aus ihrer Fähigkeit geschlossen werden, mit den Halogenwasserstoffsäuren kristallisierte Additionsprodukte zu liefern.

Die chemische Analogie zwischen der Cyan- und Rhodangruppe legt nun die Anschauung nahe, dass die Dissociationsverhältnisse der Alkylrhodanide sich in ähnlicher Weise abspielen, wie wir sie für die Alkylcyanide entwickelt haben. Die Selbstionisation der Alkylrhodanide könnte demnach durch folgende Gleichungen versinnbildlicht werden:

1. $CH_3-S-CN \rightleftarrows CH_2:S:CNH \rightleftarrows (CH_2:S:CN)' + H^\cdot$;
$CH_3CH_2SCN \rightleftarrows CH_3CH:S:CNH \rightleftarrows (CH_3CH:S:CN)' + H^\cdot$.

2. $CH_3SCN \rightleftarrows CH_3^\cdot + SCN'$;
$C_2H_5SCN \rightleftarrows C_2H_5^\cdot + \leftarrow SCN'$.

Was nun die Senföle betrifft, so ist zu allererst zu bemerken, dass auf Grund der Eigenleitfähigkeit dieser Körperklasse die Selbstionisation der Senföle geringer zu sein scheint, als die der zugehörigen Rhodanide. Die chemischen Funktionen der Senföle sind leider nicht messend untersucht worden, scheinen jedoch sehr wenig prägnant zu sein.

Geben wir hier ebenfalls die Möglichkeit einer intramolekularen Umlagerung zu, so hätten wir folgende Gleichungen in Betracht zu ziehen:

z. B. $CH_3NCS \rightleftarrows CH_2:\underset{H}{N}:C=S \rightleftarrows (CH_2:N:CS)' + H^\cdot$, ↓

$CH_3NCS \rightleftarrows CH_2:N\cdot C:SH \rightleftarrows (CH_2:N\cdot C:S\rightarrow)' + H^\cdot$,

bezw. $CH_3NCS \rightleftarrows CH_3^\cdot + \left(\underset{\swarrow}{NCS}\right)'$.

Elfte und zwölfte Gruppe: **Nitro- und Nitrosoverbindungen.**

33. Nitromethan, CH_3NO_2.

Kahlbaumsches Präparat; nachdem es längere Zeit (ca. 1 Monat) über $CaCl_2$ gestanden hatte, wurde es fraktioniert destilliert und ergab folgende Daten:

1. Fraktion:	Sdp. 101·0°	bei 757 mm	$\varkappa_{25} = 0{\cdot}1623 \, . \, 10^{-5}$	
2. „	„ 101·0°	„ 757 „	$\varkappa_{25} = 0{\cdot}123$	„
3. „	„ 101·1—101·5°	„ 757 „	$\varkappa_{25} = 0{\cdot}21$	„

Hiernach könnte es scheinen, als wäre das Präparat — sowohl wegen der Konstanz seines Siedepunktes, als auch wegen der wenig veränderlichen $\varkappa$-Werte — möglichst rein, „chemisch" rein. Dass eine einmalige Destillation, trotz konstanter und genauer Siedepunkte, nur selten zu dem für die Leitfähigkeitsmessungen genügenden Grad von Reinheit führt, habe ich erst im Laufe mehrjähriger Arbeit erkannt, indem die Notwendigkeit mich zwang, wegen der nicht allzu reichlichen Quantitäten der kostbaren Lösungsmittel, so unter anderm auch des Nitromethans, die bereits gereinigte Flüssigkeitsmenge, welche inzwischen zu Lösungsversuchen und Leitfähigkeitsmessungen an gewissen Salzen gedient hatte, zurückzugewinnen und in reiner Form abermals in Verwendung — für andere Salze — zu nehmen. Es ergab sich, dass erst nach mehrmaliger Destillation der als „rein" betrachteten Probe, selbst wenn sie durch (nicht flüchtige) Salze verunreinigt gewesen war, ein noch reineres, d. h. noch weniger leitendes Solvens erhalten werden kann. So lieferte ein mehrmals in Gebrauch gewesenes Nitromethan ($\varkappa_{25} = 0{\cdot}1623 . 10^{-5}$), das vor der Destillation mit trockenem $CaCl_2$ geschüttelt worden war, bei der Destillation folgende Minimalwerte:

1. Fraktion:	Sdp. 100—101°	$\varkappa_{25} = 1{\cdot}503 . 10^{-6}$
2. „	„ 101—101·5°	$\varkappa_{25} = 0{\cdot}595$ „
3. „	„ 101·5°	$\varkappa_{25} = 0{\cdot}544$ „
4. „	„ 101·5(—102°)	$\varkappa_{25} = 0{\cdot}996 . 10^{-6}$
5. „	wenig Rest, flüssig.	

Die Minimalleitfähigkeit lag also bei der dritten Fraktion mit

$\varkappa_{25} = 0{\cdot}544 . 10^{-6}$;

bei 0° war $\varkappa_0 = 0{\cdot}443$,

woraus $c = 0{\cdot}0091$ sich errechnet.

34. Salpetersäureäthylester, $NO_2—O—C_2H_5$.

Kahlbaumsches Präparat; wurde direkt fraktioniert und lieferte die bei 87·2° (767 mm) siedende Mittelfraktion, deren $\varkappa_0 = 0{\cdot}44 . 10^{-6}$ war.

35. Nitrosodimethylin, Dimethylnitrosamin, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N—NO$.

Die Substanz wurde direkt fraktioniert und ergab als Hauptmasse die bei 149—149·5° (755 mm) übergehende Mittelfraktion, deren spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = 2{\cdot}95 . 10^{-5}$ betrug.

Nachdem das Produkt seit 1901—1903 in einer dunkeln Flasche verschlossen gestanden hatte, ergab es bei der Wiederbestimmung ein Leitvermögen $\varkappa_{25} = 130 . 10^{-5}$! Es hatte demnach beim Stehen eine sehr weitgehende Veränderung erfahren; bei einer erneuten Destillation

gab es als Hauptmasse eine bei 149—150° siedende Fraktion mit $\varkappa_{25} = 5{\cdot}735.10^{-5}$.

Die NO_2-Gruppe der Nitrokörper ist nach den Untersuchungen von Angeli[1], Hantzsch[2]) und seinen Schülern, befähigt in die Isonitrogruppe überzugehen: „Die neutralen indifferenten, echter Nitrokörper $R.CH_2NO_2$, gehen durch Alkalien in die Salze der Isonitrokörper, $R.CH:NO.OMe$, über, welche das Metall am Sauerstoff gebunden enthalten; durch Mineralsäuren werden aus ihnen die freien Isonitrokörper erhalten", wobei die letztern echte, wohlcharakterisierte Säuren sind (Hantzsch). Da nun die Isomerisation schnell bei Gegenwart von Alkalien, d. h. bei einer grossen Konzentration der Hydroxylionen erfolgt, so ist es natürlich, dass geringe Mengen des Isonitroprodukts auch in reiner wässriger Lösung des Nitrokörpers, infolge der Anwesenheit der OH-Ionen aus dem Wasser selbst, vorhanden sein werden. Diese Umwandlung wird jedoch auch in nachweisbarer, wenn auch sehr geringer Menge eintreten und einem Gleichgewichtszustand zustreben in dem flüssigen Nitroprodukt selbst.

Tatsächlich besitzt z. B. Nitromethan in wässriger Lösung (bei $v = 16$) eine molekulare Leitfähigkeit: $\mu = 0{\cdot}1$ (Hantzsch und Veit)[2]). Sehr gute Elektrolyte sind nach Trübsbach[3]) Nitroimide (z. B. Nitrobarbitursäure, Nitrouracil, Nitrouracilkarbonsäure u. a.); Stromleiter — ebenfalls in wässriger Lösung — sind auch Isonitrosokörper, z. B. Acetoxim, Phenylmethylketoxim, Chinonoxim) (Trübsbach); als gute Elektrolyte und Säuren ergaben sich nach den Leitfähigkeitsmessungen von Baur[4]) Nitroharnstoff, Nitrourethan, Benzolsulfonitramin.

Dass Nitrokohlenwasserstoffe auch in flüssigem Ammoniak gute Elektrolyte sind, haben Franklin und Kraus[5]) nachgewiesen (am Trinitrotoluol und Nitromethan); im Hinblick auf die basische Natur des Solvens kann man — so scheint mir — auch hier eine Isomerisation der Nitroverbindungen und eine Salzbildung annehmen, z. B.

$$CH_3NO_2 \rightarrow CH_2:NOOH$$
$$CH_2:NOOH + NH_3 \rightleftarrows CH_2:NOOHNH_3 \rightleftarrows (CH_2:NOO\rightarrow)' + NH_4^{\cdot}.$$

[1]) Gazz. chim. **24**, II, 63 (1894).

[2]) Hantzsch und Schultze, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 699. 2251 (1899). — Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 575 (1899). — Hantzsch und Veit, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 607 (1899).

[3]) Diese Zeitschr. **16**, 708 (1895). — Über die Leitfähigkeit der Oxime: Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3072. 3101 (1899); siehe auch **31**, 3864 (1898).

[4]) Diese Zeitschr. **23**, 409 (1897).

[5]) Amer. Chem. Journ. **23**, 294 (1900). — Vergl. auch Hantzsch und Kissel, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3140 (1899).

Kryoskopisch wiesen anderseits Bruni und Berti[1]) nach, dass auch in einem sauren Solvens, in Ameisensäurelösungen, die Nitroverbindungen (namentlich die aromatischen) dissociiert, bezw. in Isonitrokörper und deren Ameisensäureverbindungen umgewandelt sind.

Nebenbei sei auch noch an die Messungen von Bader[2]) erinnert, welcher die oft sehr erhebliche Leitfähigkeit der verschiedenartigen Nitrophenole messend und vergleichend untersucht hat.

Bei den freien Nitrokörpern vom allgemeinen Typus RCH_2NO_2 werden wir daher die beobachtete Leitfähigkeit auf eine Selbstionisation zurückführen müssen, die in erster Reihe nach folgender Gleichung sich vollziehen dürfte:

$$RCH_2NO_2 \rightleftarrows RCH:NOOH \rightleftarrows (RCH:NOO)' + H^{\cdot}.$$

Daneben ist jedoch eine Dissociation denkbar, die dem Schema

$$RCH_2NO_2 \rightleftarrows (RCH_2)^{\cdot} + NO_2'$$

entspricht.

Was die Selbstionisation des Salpetersäureesters betrifft, so kann in Analogie mit der elektrolytischen Dissociation der Ester überhaupt, sowie im Hinblick darauf, dass der Ester die Nitrogruppe gegen Wasserstoff austauscht, also direkt zur Nitrierung dient[3]), die nachstehende Gleichung angenommen werden:

$$C_2H_5ONO_2 \rightleftarrows (C_2H_5)^{\cdot} + (ONO_2)'.$$

Das Nitrosodimethylin, $(CH_3)_2N—NO$ besitzt basische Eigenschaften und gibt z. B. mit Chlorwasserstoff Salze; es ist sehr labil und zerfällt daher mit Leichtigkeit. Es lässt sich die folgende Gleichung diskutieren:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>N—NO \rightleftarrows \begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>N{=}N—OH \rightleftarrows \left(\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>N{=}N\right)^{\cdot} + OH'.$$

Dreizehnte Gruppe: **Ketone.**

36. Aceton, CH_3COCH_3.

Ein aus der Bisulfitverbindung gewonnenes Kahlbaumsches Präparat, das etwa einen Monat mit geglühtem Kupfersulfat in Berührung gewesen war, wurde fraktioniert abdestilliert; der Siedepunkt betrug 56·3°, während die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = 0{\cdot}321.10^{-6}$ war; bei

[1]) Gazz. chim. **30**, II, 76. 317 (1900).

[2]) Diese Zeitschr. **6**, 294 (1890). — Vergl. auch Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3070 (1899).

[3]) Wislicenus, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1755 (1902). — Siehe auch Thiele, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 666 (1900).

einer zweitmaligen Destillation dieses Produktes — nach Abscheiden eines kleinen Vor- und Nachlaufs — wurde bei unverändertem Siedepunkt ein Aceton erhalten, dessen $\varkappa_{25} = 0{\cdot}227 . 10^{-6}$ betrug. Um zu prüfen, ob diese durch blosse Destillation erreichbare Abnahme der Leitfähigkeit nicht etwa auf eine Aufnahme, bezw. Abgabe von Luft zurückgeführt werden könnte, wurde das zuletzt erhaltene Produkt während dreiviertel Stunden mit einem Strom getrockneter und von Kohlensäure befreiter Luft behandelt: die spezifische Leitfähigkeit verblieb hierbei unverändert $\varkappa_{25} = 0{\cdot}227 . 10^{-6}$.

Es liegt nun die Frage auf der Hand, durch welche Spaltungsvorgänge das Leitvermögen des Acetons eine Deutung erfahren könnte?

Wenn der CH_2-Gruppe (cf. Ester und Acetylaceton) eine ausgeprägte Tendenz zum Abdissociieren von Wasserstoffionen, bezw. zur Umlagerung (unter Bildung von OH-Gruppen unter Vereinigung mit benachbarten O-Atomen) zugesprochen werden muss, so ist es berechtigt, im Prinzip auch eine solche für die CH_3-Gruppe anzunehmen, wenn diese neben einer Ketogruppe sich befindet, wobei nur der Grad der Dissociation ein geringerer sein wird. Tatsächlich ist die Selbstionisation des Acetons viel kleiner als die des Acetylacetons ($\varkappa_{25} = 0{\cdot}227 . 10^{-6}$, resp. $1{\cdot}59 . 10^{-5}$!).

Wir dürfen daher folgende Gleichungen als möglich in Betracht ziehen:

$$CH_3COCH_3 \rightleftarrows \left(_{\swarrow}CH_2COCH_3\right)' + H^{\cdot}, \text{ bezw.}$$

$$CH_2 : C(OH) . CH_3 \rightleftarrows CH_2C(O \rightarrow)' . CH_3 + H^{\cdot}.$$

37. Acetylaceton, $CH_3COCH_2COCH_3$.

Mercksches Präparat. Wurde direkt einer gebrochenen Destillation unterworfen; die Hauptmenge ging zwischen 137—139° über (bei 757 mm Druck) und diente zu den Leitfähigkeitsmessungen (1901); die spezifische Leitfähigkeit dieses gelbgefärbten Ketons betrug:

$$\varkappa_{25} = 1{\cdot}59 . 10^{-5}.$$

Nach dreijährigem Stehen in geschlossener gelber Flasche wurde das Leitvermögen (1903) abermals bestimmt und ergab einen nur wenig veränderten Wert: $\varkappa_{25} = 2{\cdot}2 . 10^{-5}$.

Es besitzt daher das Acetylaceton eine sehr erhebliche Selbstionisierungstendenz. Welche Ionenspaltung können wir nun in Betracht ziehen?

Der Körper existiert sowohl in der Keto-, als auch in der Enolform, wobei auf Grund der spektrochemischen Untersuchung Brühls[1]),

[1]) Journ. f. prakt Chemie, N. F. 50, 186ff. (1894).

sowie auch der Daten der Magnetrotation Perkins[1]) bei Zimmertemperatur die Enolform vorherrscht. In beiden tautomeren Formen kann das Objekt Wasserstoffionen entsenden, in der Ketoform wegen der Existenz einer CH_2-Gruppe, in der Enolform wegen der Anwesenheit von OH-Gruppen:

$$CH_3COCH_2.COCH_3 \rightleftarrows CH_3COC\,H.COCH_3$$
$$\downarrow$$
$$+ H^{\cdot} \rightleftarrows CH_3COC''.COCH_3 + H^{\cdot} + H^{\cdot};$$
$$\swarrow\searrow$$

bezw. ebenfalls in stufenweiser Dissociation:

$$CH_3C(OH):C:C(OH)CH_3 \rightleftarrows CH_3C(O\rightarrow)':C:C(OH)CH_3$$
$$+ H^{\cdot} \rightleftarrows CH_3C(O\rightarrow)':C:C(O\rightarrow)'CH_3 + H^{\cdot} + H^{\cdot}.$$

Diese auf den ersten Blick etwas gezwungene Deutung des Leitvermögens des Acetylacetons findet jedoch eine Zahl von Bestätigungen. Einmal sei daran erinnert, dass das Acetylaceton (mit Metallen) Salze[2]) gibt, wobei ein H-Atom durch ein einwertiges Metallatom, bezw. durch je eine Valenz eines Metallatoms ersetzt wird. Alsdann sei darauf hingewiesen, dass sowohl nach den Messungen von Guinchant[3]), als auch von v. Schilling und Vorländer[4]) wässrige Lösungen des Acetylacetons die Eigenschaften eines Elektrolyten zeigen und die Berechnung der Dissociationskonstante dieser schwachen Säure ermöglichen. Drittens sei hier angeführt, dass bei der Elektrolyse des Acetylacetons dessen negative Ionen in alkoholischer Lösung zu Tetraacetyläthan sich zusammentun (Mulliken)[5]).

Die nachstehende Tabelle enthält die Minimalwerte der spezifischen Leitfähigkeit für die von mir untersuchten organischen Solvenzien, ausgedrückt in reziproken Ohms und bei 25°.

Allem zuvor sei die Aufmerksamkeit auf den Umstand gelenkt, dass der Mehrzahl der tabellierten organischen Flüssigkeiten — welche sämtlich relativ hohe Dielektrizitätskonstanten besitzen und demnach auch ein hohes Dissociationsvermögen aufweisen sollten — ein spezifisches Leitvermögen zukommt, das zwischen $\varkappa_{25} = 1.10^{-7}$ bis 5.10^{-7} schwankt. Diese Tatsache ist uns bereits beim Studium der guten anorganischen Ionisation entgegengetreten[6]).

[1]) Journ. Chem. Soc. **61,** 840ff. (1892); **65,** 824 (1894).

[2]) Vergl. z. B. auch Hantzsch und Dollfus, Ber. d. d. chem. Ges. **35,** 242. 248 (1902).

[3]) Diese Zeitschr. **24,** 176 (1897). [4]) Lieb. Ann. **308,** 199 (1899).

[5]) Amer. Chem. Journ. **15,** 529 (1893). — Vergl. auch Weems, Amer. chem. Journ. **16,** 588, Anmerkung (1894). [6]) Diese Zeitschr. **43,** 409 (1903).

	$\varkappa_{25}$ =	$\varkappa_0$ =
1. Methylalkohol, CH_3OH	$1{\cdot}45 \,.\, 10^{-6}$	—
2. Äthylalkohol, C_2H_5OH	$1{\cdot}985 \,.\, 10^{-7}$	$1{\cdot}487 \,.\, 10^{-7}$ $(c = 0{\cdot}0134)$
3. Acetaldehyd, CH_3CHO	—	$1{\cdot}20 \,.\, 10^{-6}$
4. Propionaldehyd, C_2H_5CHO	$8{\cdot}49 \,.\, 10^{-7}$	—
5. Isovaleraldehyd, C_4H_9CHO	$0{\cdot}994$ „	$0{\cdot}794 \,.\, 10^{-7}$ $(c = 0{\cdot}0101)$
6. Furfurol, $C_4H_3O.CHO$	$2{\cdot}6 \,.\, 10^{-6}$	—
7. Benzaldehyd, C_6H_5CHO	$1{\cdot}6 \,.\, 10^{-7}$	—
8. Salicylaldehyd, $C_6H_4(OH).CHO$	$1{\cdot}64$ „	$1{\cdot}00 \,.\, 10^{-7}$ $(c = 0{\cdot}026)$
9. Anisaldehyd, $C_6H_4(OCH_3).CHO$	$1{\cdot}195$ „	$0{\cdot}908$ „ $(c = 0{\cdot}0096)$
10. Thioessigsäure, CH_3COSH	ca. $20{\cdot}0$ „	—
11. Essigsäureanhydrid, $(CH_3CO)_2O$	$11{\cdot}8$ „	—
12. Isobuttersäureanhydrid, $(C_3H_7CO)_2O$	$1{\cdot}598$ „	$0{\cdot}994 \,.\, 10^{-7}$ $(c = 0{\cdot}0243)$
13. Acetylchlorid, CH_3COCl	$9{\cdot}53$ „	—
14. Acetylbromid, CH_3COBr	$2{\cdot}38 \,.\, 10^{-6}$	$2{\cdot}09 \,.\, 10^{-6}$ $(c = 0{\cdot}00554)$
15. Schwefelsäuredimethylester, $SO_2(OCH_3)_2$	$3{\cdot}43 \,.\, 10^{-7}$	—
16. Cyanessigsäuremethylester, $CH_2CNCOOCH_3$	$4{\cdot}46$ „	—
17. Cyanessigsäureäthylester, $CH_2CNCOOC_2H_5$	$3{\cdot}6$ „	—
18. Benzolessigsäureester, $C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$	$0{\cdot}90$ „	—
19. Malonsäuredimethylester, $CH_2(COOCH_3)_2$	$1{\cdot}20$ „	$0{\cdot}794 \,.\, 10^{-7}$ $(c = 0{\cdot}020)$
20. Formamid, $HCONH_2$	$4{\cdot}7 \,.\, 10^{-5}$	—
21. Acetamid, CH_3CONH_2	29 „ $(t = 81^\circ)$	—
22. Acetonitril, CH_3CN	$3{\cdot}98 \,.\, 10^{-7}$	$3{\cdot}195 \,.\, 10^{-7}$ $(c = 0{\cdot}010)$
23. Propionitril, C_2H_5CN	$< 0{\cdot}1 \,.\, 10^{-8}$	—
24. Glykolsäurenitril, $HC(OH)CN.H$	$8{\cdot}43 \,.\, 10^{-6}$	$5{\cdot}16 \,.\, 10^{-6}$ $(c = 0{\cdot}0254)$
25. Milchsäurenitril, $CH_3CH(OH)CN$	—	$3{\cdot}16$ „
26. Äthylencyanid, $(CH_2CN)_2$ . . . . . $\varkappa_{60}$ =	$1{\cdot}50 \,.\, 10^{-6}$	—
27. Benzonitril, C_6H_5CN	$3{\cdot}31$ „	—
28. Benzylcyanid, $C_6H_5CH_2CN$	$4{\cdot}0 \,.\, 10^{-7}$	—
29. Methylrhodanid, CH_3SCN	$1{\cdot}46 \,.\, 10^{-6}$	—
30. Äthylrhodanid, C_2H_5SCN	$2{\cdot}62$ „	—
31. Methylsenföl, CH_3NCS . . . . . $\varkappa_{50}$ =	$3{\cdot}3 \,.\, 10^{-7}$	—
32. Äthylsenföl, C_2H_5NCS	$4{\cdot}65$ „	—
33. Nitromethan, CH_3NO_2	$5{\cdot}44$ „	—
34. Salpetersäureäthylester, $C_2H_5ONO_2$	—	$4{\cdot}4 \,.\, 10^{-7}$
35. Nitrosodimethylin, $(CH_3)_2N.NO$	$2{\cdot}95 \,.\, 10^{-5}$	—
36. Aceton, CH_3COCH_3	$2{\cdot}27 \,.\, 10^{-7}$	—
37. Acetylaceton, $CH_3COCH_2COCH_3$	$1{\cdot}59 \,.\, 10^{-5}$	—

Daneben treffen wir jedoch organische Solvenzien, deren Leitfähigkeit unverhältnismässig **gross** ist und trotz aller angewandten Mühe nicht wesentlich erniedrigt werden konnte, so dass man die erhaltenen Werte gewissermassen als feststehende Grenzwerte ansehen muss. Es sind dies namentlich die Körper:

	Formamid	Acetamid	Nitrosodimethylin	Acetylaceton	Ameisensäure
$\varkappa$ =	$4{\cdot}7 \,.\, 10^{-5}$	$29 \,.\, 10^{-5}$	$3 \,.\, 10^{-5}$	$1{\cdot}6 \,.\, 10^{-5}$	$1{\cdot}5 \,.\, 10^{-5}$

Indessen steht auch diese Tatsache nicht vereinzelt da: wiederum unter der Schar guter anorganischer Dissociatoren kennen wir Verbindungen, welche eine hohe, sogar noch erheblich grössere spezifische Leitfähigkeit besitzen; — es sei an die folgenden Stoffe erinnert:

wasserfreie Salpetersäure $\varkappa_0 = 1525 . 10^{-5}$ (Bouty)[1]

wasserfreie Schwefelsäure $\varkappa_{25} = 760$ bis $1006 . 10^{-5}$ (Walden)[2]

Antimontrichlorid $\varkappa_{80} = 11{\cdot}7 . 10^{-5}$ (Walden)[3].

Die citierten Werte erwecken nun unser besonderes Interesse aus dem Grunde, weil sie Grössen derselben Ordnung repräsentieren, wie sie den wahren und guten Elektrolyten eigen sind.

Vor mehr als 25 Jahren, also zu einer Zeit, wo die elektrolytischen Studien erst durch F. Kohlrausch in neue Bahnen gelenkt wurden, wo die Zahl und Art der untersuchten Dissociatoren noch gering und wenig mannigfaltig war, sprach der Altmeister die Ansicht aus[4]), dass wir bei gewöhnlichen Temperaturen gut elektrolytisch leitende reine Flüssigkeiten nicht kennen. Im Angesicht der soeben mitgeteilten Daten dürfte dieser Satz nicht mehr zu halten sein; unsere gegenwärtigen Tatsachen verlangen eine Erweiterung, einen andern Ausdruck, etwa folgendermassen:

Die reinen und mit Ionisierungsvermögen ausgestatteten organischen und anorganischen Flüssigkeiten haben bei gewöhnlicher Temperatur in der Meistzahl der Fälle eine geringe elektrolytische Leitfähigkeit, welche um $\varkappa = 1 . 10^{-7}$ schwankt; daneben kennen wir jedoch mehrere reine Flüssigkeiten organischer und namentlich anorganischer Herkunft, welche bei gewöhnlichen Temperaturen gut elektrolytisch leiten und den geschmolzenen Elektrolyten (Salzen) sich nähern.

Ausgehend von den eben diskutierten Grenzwerten der Eigenleitfähigkeit organischer Ionisierungsmittel wollen wir dem Umstand uns zuwenden, dass fürs gewöhnliche dieselben Solvenzien ein wesentlich höheres Leitvermögen besitzen.

Wie schon vor längerer Zeit von mir[5]) hervorgehoben worden ist, lässt sich die Tatsache der Eigenleitfähigkeit der gewöhnlich gereinigten

---

[1]) Compt. rend. **106**, 595 (1888). — Vergl. auch Veley und Manley, Chem. Centralbl. 1898, I, 428, sowie Journ. Chem. Soc. **83**, 1019 (1903).

[2]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **29**, 383 (1902); diese Zahlen stimmen befriedigend überein mit den ältern Messungen von W. Kohlrausch, Wied. Ann. **17**, 69 (1882). Vergl. auch: Bouty, Compt. rend. **108**, 393; Knietsch, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4109 (1901).

[3]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **25**, 219 (1900).

[4]) Pogg. Ann. **159**, 270 (1875). — Siehe auch Nernst, Theoretische Chemie 366 (1898); Ostwald, Anorgan. Chemie, **206** (1900).

[5]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **25**, 225 (1900). — Siehe auch Centnerszwer, Diese Zeitschr. **39**, 218 (1902); Abegg, Versuch einer Theorie der Valenz u. s. w., 8 (1902).

Solvenzien praktisch zur Diagnose des Ionisationsvermögens derselben verwerten. Diese Leitfähigkeit wird im allgemeinen um so erheblicher sein, je grösser die spezifische Leitfähigkeit des Lösungsmittels als solches ist; — in qualitativer Beziehung kann weiter gefolgert werden, dass alsdann auch das Ionisationsvermögen dieser Lösungsmittel parallel der spezifischen Leitfähigkeit derselben verlaufen wird. Die am gewöhnlich gereinigten Lösungsmittel beobachtete Leitfähigkeit ist daher die Folge einer Summenwirkung, zusammengesetzt aus der spezifischen Leitfähigkeit des reinen Solvens und dem Leitvermögen des in dem Solvens von dessen Herstellung herrührenden geringen Beimengungen. Wenn nun schon diese Spuren von (organischen u. s. w.) Verunreinigungen einem gegebenen Solvens eine nennenswerte Leitfähigkeit verleihen können, so ist es gewiss, dass ein anorganischer Elektrolyt in demselben Solvens erst recht eine weitgehende Dissociation aufweisen wird. Die Verunreinigungen können in der Meistzahl der Fälle nur organischer Provenienz sein, da z. B. in Fällen, wo die Wasserspuren durch Phosphorpentoxyd sicherlich als beseitigt anzunehmen sind (vergl. Acetonitril, Methylrhodanid), trotzdem eine grosse Leitfähigkeit konstatiert werden kann, die nur durch Fraktionierung eine Verminderung erfährt. Es kommen daher Spuren von organischen Ausgangsmaterialien, Neben- und Halbprodukten, labilen Zwischenprodukten oder isomeren Endprodukten in Betracht. Der Umstand, dass das fragliche Solvens, welches jene Stoffe in geringerer Menge gelöst enthält, eine Steigerung seiner spezifischen Leitfähigkeit erfährt, dient anderseits als ein Beweis für die Zulässigkeit der oben durchgeführten Anschauung, dass die organischen — sogenannten indifferenten — Stoffe ebenfalls (abnorme) Elektrolyte repräsentieren, die der Ionenspaltung fähig sind.

Die weitere Prüfung dieser Annahmen ist einer direkten Messung zugänglich; durch die Untersuchung von geeigneten gegenseitigen Lösungen der oben abgehandelten organischen Solvenzien hoffe ich, demnächst diese Seite meiner Studien klären zu können.

Noch ein anderer Umstand sei an dieser Stelle hervorgehoben.

Wir haben gesehen, wie selbst scheinbar leicht zu reinigende Stoffe (z. B. Ester u. s. w.), trotz der Destillation, noch Fremdkörper beigemengt enthalten, und wie sie in mehr oder weniger erheblichem Grade als elektrolytische Lösungen zu betrachten sind. Bedenken wir nun, dass die zahlreichen organischen Reaktionen mit Körpern angestellt werden, deren Reinheit ganz wechselnd ist und oft nur durch die chemische Fabrik garantiert oder auch durch eine einfache Destillation und Siedepunktsbestimmung im Laboratorium nachgeprüft wird, so

werden wir zugeben müssen, dass die Resultate der Synthese, der Isomerisation u. dergl., welche auf der Wechselwirkung oder dem chemischen Verhalten solcher Stoffe basieren, durchaus nicht eindeutig sein können: das Bild des Verlaufs dieser Reaktionen wird ja getrübt erscheinen durch die kleinen Mengen der Fremdstoffe; Reaktionsgeschwindigkeit, Reaktionsprodukt und Ausbeute können oft in weitgehendster Weise beeinflusst werden von diesen als Katalysatoren wirkenden Spuren der vernachlässigten Verunreinigungen! Dass diese Bedenken gerechtfertigt erscheinen, wird jeder zugeben, der mit dem genauen Nacharbeiten organischer — selbst klassischer — Reaktionen sich hat befassen müssen. Dürfte es nicht an der Zeit sein, dass auch in organischen Laboratorien mehr Gewicht auf diese Seite der so verdienstvollen Studien organischer Stoffe gelegt wird?

Fassen wir die in diesem Abschnitt gewonnenen Resultate kurz zusammen:

1. Die Gewinnung reiner organischer Individuen gehört zu den schwierigsten experimentellen Aufgaben der Chemie.

2. Der konstante Siedepunkt einer (chemisch gereinigten) Flüssigkeit ist meist kein ausreichendes Kriterium für ihre Homogenität und Reinheit, daher sind

3. die auf Grund ihrer konstanten Siedepunkte als rein angesehenen Körper in der überwiegenden Mehrzahl noch erheblich verunreinigt.

4. Eine konstant siedende Flüssigkeit kann mit Hilfe parallel ausgeführter Leitfähigkeitsmessungen in Fraktionen von verschiedener „Reinheit" (d. h. erheblich verschiedenem Leitvermögen) zerlegt werden; anderseits kann bei gleichzeitiger Verwendung der Siedetemperatur und der Leitfähigkeit eine viel weiter geführte Reinigung der Flüssigkeit erzielt werden, als solches bisher in der Laboratoriumspraxis der Fall gewesen ist.

5. Den organischen Körpern (chemischen Individuen) kommt als solchen eine spezifische Leitfähigkeit zu, deren Zahlenwert zur Charakterisierung dieser Individuen verwendet werden sollte.

6. Diese Eigenleitfähigkeit flüssiger organischer Körper ist eine konstitutive Eigenschaft, wie das ja auch für flüssige (geschmolzene) anorganische Verbindungen zutrifft.

7. Im Vergleich mit den meisten anorganischen Körpern (Salzen) sind die absoluten Grössen der Eigenleitfähigkeit organischer Stoffe sehr klein.

8. Die höchsten $\varkappa$-Werte zeigen u. a. Stoffe, welche *OH*-Gruppen

und CO-Gruppen enthalten: ein- und mehrwertige Alkohole, Ketone, Aldehyde, Säuren, Säureanhydride, Säureamide, Säurebromide.

9. In homologen Reihen kommt dem ersten Glied der grösste Leitfähigkeitswert zu; mit zunehmendem Molekulargewicht, bezw. mit der Einführung von CH_2-Gruppen nimmt das Leitvermögen ab.

10. Mit wachsender Temperatur wächst auch die spezifische Leitfähigkeit der organischen Solvenzien, — der Temperaturkoeffizient ist für die verschiedenen Körperklassen verschieden.

11. Wenn es gewiss gelingen wird, durch Anwendung besonderer Kautelen die von sämtlichen Forschern bisher beobachteten minimalsten $\varkappa$-Werte noch um einen Betrag nach unten zu verschieben, wie das unter den anorganischen Objekten an dem klassischen Beispiel des Wassers seinerzeit von Kohlrausch gezeigt worden ist, so liegt es — analog wie beim Wasser — ausser Zweifel, dass die tatsächlich vorhandene Leitfähigkeit von reinen indifferenten organischen Körpern einer Selbstionisation dieser Verbindungen zuzuschreiben ist; es ist alsdann der Versuch gemacht worden, unter Verwendung mannigfaltiger Daten und Analogien, mit möglichster Vorsicht eine Antwort auf die Frage nach der Art der Ionen dieser „indifferenten" organischen Individuen zu erbringen.

12. Ein analytischer Nachweis der Verunreinigungen in organischen Verbindungen ist oft unmöglich; mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessung lässt sich — wie aus den obigen Versuchen zur Reindarstellung ohne weiteres ersichtlich ist — ein Nachweis von der Anwesenheit gewisser Verunreinigungen mit Leichtigkeit erbringen; in gleicher Weise lässt sich aus dem Verhalten des $\varkappa$-Wertes einer (organischen) Flüssigkeit entnehmen, ob in derselben zeitliche, durch Licht- und Wärmewirkung, durch den katalytischen Einfluss der Gefässwandungen u. s. w. bedingte Umlagerungen stattgefunden haben.

Dritter Abschnitt.

Dielektrizitätskonstanten der organischen Solvenzien.

A. Zusammenhang zwischen dem Dissociationsvermögen und den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Stoffe.

Im Jahre 1860 wies Mendelejeff[1]) zuerst auf die Bedeutung der Kapillarität (oder der Kohäsion) der Flüssigkeiten hin und hob hervor, dass erstens die Grössen der Molekularkohäsion zur Ermittlung der

[1]) Compt. rend. **51**, 97 (1860).

Ursachen der chemischen Reaktionen beisteuern können, und zweitens zwischen der Kapillarität (oder der Kohäsion) und den übrigen physikalischen Eigenschaften eine Wechselbeziehung besteht. Beide Annahmen wurden durch Beispiele illustriert, wobei speziell die Beziehungen zwischen den Kapillaritätskoeffizienten und der latenten Verdunstungswärme an der Hand von sieben Flüssigkeiten belegt wurden. Gleichsam einen Spezialfall dieser allgemeinen Annahme bilden die Studien von Obach[1]) (1891), welcher durch die Vergleichung sehr zahlreicher Objekte den Nachweis führte, dass zwischen der Dielektrizitätskonstante und der latenten Verdampfungswärme eine direkte Proportionalität besteht; derselbe Forscher machte zugleich auf den Umstand aufmerksam, dass für gewisse Reihen auch der absolute Siedepunkt und das Produkt aus Molekulargewicht und Dielektrizitätsgrösse einander proportional sind, sowie dass das letztere Produkt umgekehrt proportional ist dem Ausdehnungskoeffizienten α_0 (bei 0° und 768 mm).

Machen wir nunmehr die Annahme, dass die zwischen den Atomen wirksamen Kräfte elektrischer Natur sind, und dass die chemischen Reaktionen einen elektrolytischen Charakter haben, so kommen wir mit J. J. Thomson zu dem Schluss, dass Substanzen, die z. B. in flüssigem Wasser, d. h. einem Solvens mit sehr grosser Dielektrizätskonstante, gelöst sind, praktisch dissociiert sein werden, da die zwischen den Atomen wirkenden elektrischen Kräfte erheblich vermindert sind. Thomson[2]) und Nernst[3]) sprechen — unabhängig voneinander und gleichzeitig (1893) — die Ansicht aus, dass die elektrische Dissociation gelöster Stoffe unter sonst gleichen Umständen umso grösser sein wird, je grösser die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist.

Auf Grund des Dargelegten erscheint es ziemlich selbstverständlich und berechtigt, das Dissociationsvermögen mit sämtlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften in eine Korrelation zu bringen. So hat Crompton[4]) (1897) auf die Proportionalität zwischen dem Associationsgrad des Lösungsmittels und seiner dissociierenden Kraft hingewiesen; Dutoit und Aston[5]) (1898), sowie Dutoit und Friderich[6]) haben den Versuch gemacht, darzutun, dass die Grenzwerte der

[1]) Phil. Mag. (5) **32, 113** (**1891**).
[2]) Phil. Mag. (5) **36,** 320 f. (**1893**).
[3]) Diese Zeitschr. **13,** 531 (**1894**); Theoretische Chemie (2. Aufl.) **365** (1898).
[4]) Journ. Chem. Soc. **71, 925** (**1897**).
[5]) Compt. rend. **125, 240** (**1898**).
[6]) Bullet. soc. chim. (3) **19, 321** (**1898**).

molekularen Leitfähigkeit ein und desselben Elektrolyten in direkter Abhängigkeit von dem Polymerisationsgrad und in umgekehrter Funktion vom Viskositätskoeffizienten des Lösungsmittels stehen. Anderseits hat Brühl[1]) (1899) den Zusammenhang zwischen Dissociationsvermögen und Verdampfungswärme, Schmelzwärme und spezifischer Wärme der Solvenzien ziffernmässig dargelegt und durch den Begriff der „Medialenergie" erweitert. Walden und Centnerszwer[2]) haben die Grösse der Oberflächenspannung γ oder die gehobene Molekelzahl N (nach Schiff) in Parallelismus gebracht mit der Grösse der dissociierenden Kraft des Lösungsmittels.

Neben den physikalischen Faktoren ist bereits vor längerer Zeit und von zahlreichen Autoren das Ionisierungsvermögen der Medien auf deren chemischen Charakter zurückgeführt worden[3]). Es sei nur an Ciamicians und Ostwalds[4]) Anschauungen erinnert (1890): da die Ionenspaltung der Elektrolyte in Lösungen als eine spezifische Wirkung des Lösungsmittels zu betrachten ist, so lässt sich annehmen, „dass beim Zusammentreffen eines Salzteilchens mit mehrern Wasserteilchen die Sauerstoffatome und die Wasserstoffatome der letztern auf das Kation, bezw. auf das Anion der Salzmolekel eine Anziehung ausüben werden, welche schliesslich die Trennung der Ionen bewirken wird." Dass diese Beeinflussung des Elektrolyten durch das Lösungsmittel zurückzuführen ist vornehmlich auf disponible chemische Valenzen ungesättigter mehrwertiger Atome des Lösungsmittels, bezw. dass „nur solche Medien gute Dielektrika und Dissociatoren sein können, in welchen disponible chemische Affinitäten vorkommen", hat Brühl[5]) in bestimmter Weise dargelegt.

Demgegenüber habe ich[6]) wiederholt darauf hingewiesen, dass eine massgebende Rolle auch dem gelösten Stoff zukommt, d. h. dass dessen Typus und Natur — ob binär, ternär u. s. w., ob polyvalente Atome enthaltend u. s. w. — mitbestimmend ist für die dissociierende Kraft eines Ionisierungsmittels.

Der dargelegte Zusammenhang zwischen der dissociierenden Kraft des Mediums und dessen physikalischen und chemischen Eigenschaften

[1]) Diese Zeitschr. **27**, 319 (1898); **30**, 42 (1899).
[2]) Diese Zeitschr. **39**, 563 (1902).
[3]) Vergl. die Literaturzusammenstellung von Walden und Centnerszwer, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **30**, 182 (1902), sowie Biltz, Diese Zeitschr. **40**, 214ff. (1902); F. Kohlrausch, Chemisches Centralbl. 1902, II, 177; 1903, I, 1111.
[4]) Diese Zeitschr. **6**, 403 (1890).
[5]) Diese Zeitschr. **18**, 514 (1895); **27**, 321 (1898); **30**, 1 (1899).
[6]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **25**, 223 (1900); Diese Zeitschr. **43**, 398 (1903).

ist wiederholt auf seine Gültigkeit für verschiedene Solvenzien geprüft worden (Cattaneo, Kahlenberg-Lincoln, Euler, Tolloczko, Walden, Jones, Abegg, Carrara, Centnerszwer, Schlundt, Coffetti u. a.)[1]. Hierbei hat sich ergeben, dass keine der sämtlichen genannten (physikalischen und chemischen) Eigenschaften an sich ein untrügliches Kriterium für die dissociierende Kraft eines Mediums repräsentiert, da zweifellos die Gesamtheit aller Eigenschaften massgebend ist; den besten Anschluss in qualitativer Beziehung dürften noch die Dielektrizitätskonstanten erweisen.

Dass noch zahlreiche andere physikalische Eigenschaften einen Parallelismus mit den Dielektrizitätskonstanten, bezw. mit der dissociierenden Kraft des Mediums aufweisen, kann durch die in nachstehender Tabelle gegebenen Zusammenstellung dargetan werden. Die beiden Kolumnen I und II enthalten für die vorangesetzten Solvenzien die entsprechenden Dielektrizitätskonstanten und latenten Verdampfungswärmen; in der Kolumne III folgen die Daten für die van der Waalssche Konstante a, in der IV. das Molekularvolumen v bei der Siedetemperatur, in Kolumne V der kritische Druck π und schliesslich VI die absolute Wärmeleitungsfähigkeit K. Beim Durchmustern der Kolumnen erkennen wir unschwer, dass

1. in homologen Reihen — mit abnehmender Dielektrizitätskonstante (bezw. latenter Verdampfungswärme) auch die absolute Wärmeleitungsfähigkeit K und der kritische Druck π abnehmen, wogegen die van der Waalssche Konstante a und das Molekularvolumen v zunehmen, hierbei haben durchweg die ersten Repräsentanten jeder Reihe die höchsten Werte für die Dielektrizitätskonstante, latente Verdampfungs-

---

[1]) Cattaneo, Wied. Beibl. **20**, 209 (1896). — Carrara, Gazz. chim. **24**, II, 504. 534 (1894). — Carrara und Levi, Gazz. chim. **32**, 36 (1902). — Abegg, Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 353 (1899). — Kahlenberg und Lincoln, Journ. Phys. Chem. **3**, 13ff. (1899). — Lincoln, Journ. Phys. Chem. **3**, 491 (1899). — Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. **5**, 382 (1901). — Euler, Diese Zeitschr. **28**, 624 (1899). — Tolloczko, Diese Zeitschr. **30**, 709 (1899). — Jones, Diese Zeitschr. **31**, 140 (1899). — Walden, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **25**, 222 (1900); **29**, 391 (1902). — Walden und Centnerszwer, Diese Zeitschr. **39**, 558 (1902). — Centnerszwer, Diese Zeitschr. **39**, 219 (1902). — Schlundt, Journ. Phys. Chem. **5**, 503 (1901). — Kahlenberg und Schlundt, Journ. Phys. Chem. **6**, 447 (1902). — Patten, Journ. Phys. Chem. **6**, 554 (1902); **7**, 153 (1903). — Jones und Lindsay, Amer. Chem. Journ. **28**, 329 (1902). — Coffetti, Gazz. chim. **33**, I, 53 (1903). — Cohen und Lobry de Bruyn, K. Akad. van Wetensch. Amsterdam 1903, 551. — Kahlenberg und Ruhoff, Journ. Phys. Chem. **7**, 254 (1903).

	I[1])	II[2])	III[3])	IV[4])	V[5])	VI[6])
	Dielektrizitätskonstante	Latente Verdampfungswärme	van der Waals' Konstante a	Molekularvolumen v bei der Siedetemperatur	Kritischer Druck π in Atmosph.	Absolute Wärmeleitungsfähigkeit k
Wasser	81·7	536·5	5·77	18·9	200	0·154
Methylalkohol	32·5	267·5	9·53	42·8	79	0·0495
Äthylalkohol	21·7	205	15·22	62·3	62·8	0·0423
Propylalkohol	12·3	164	16·32	81·3	50·2	0·0373
Ameisensäure	57·0	103·7	—	41·1	—	0·0648
Essigsäure	6·5	89·8	17·60	63·8	57·1	0·0472
Ammoniak	16	329	4·01	29·2	115	—
Methylamin, H_2NCH_3	<10·5	—	7·40	—	72	—
Äthylamin, $H_2NC_2H_5$	6·17	—	9·44	—	66	—
i-Propylamin, $H_2NC_3H_7$	5·45	—	13·7	85·6 (normal)	50	—
Schwefeldioxyd	14	92·5	6·61	43·9	79	—
Aceton, CH_3COCH_3	20·7	125·3	—	77·1	60	—
Methyläthylketon, $CH_3COC_2H_5$	17·8	—	11·96	—	—	—
Ameisensäuremethylester	8·87	116·1	11·38	62·7	59·25	—
Ameisensäureäthylester	8·27	99·3	15·68	84·7	46·83	0·0378
Essigsäureäthylester	5·85	86·7	20·47	106·0	38·00	0·0348
Benzol	2·26	93·5	18·36	96·2	47·9	0·0333
Toluol	2·31	83·6	24·08	118·3	41·6	0·0307
Äther	4·36	84·5	17·44	106·4	35·61	0·0303
Chloroform	4·95	58·5	14·71	84·5	55·0	0·0288
Tetrachlormethan	2·18	46·35	19·20	103·7	45·0	0·0252
Zinntetrachlorid	3·2	30·53	26·94	131·1	37·0	—

wärme, kritischen Druck und absolute Wärmeleitung, die **kleinsten** für a und v;

dass 2. Medien mit einer hohen Dielektrizitätskonstante (d. h. im allgemeinen mit hoher dissociierender Kraft) einen kleinen Wert für a und v, dagegen grosse Werte für π und K aufweisen;

3. schlechte Ionisatoren (mit **kleiner** Dielektrizitätskonstante) eine geringe absolute Wärmeleitungsfähigkeit K und einen geringen Wert

---

[1]) Die Dielektrizitatskonstanten sind entnommen worden: Drude, Diese Zeitschr. **23**, 308 (1897); Schlundt, Journ. Phys. Chem. **5**, 503 (1901). — Vergl. auch Walden und Centnerszwer, Diese Zeitschr. **39**, 561 (1902).

[2]) Vergl. die Tabellen von Landolt-Börnstein (siehe auch Walden und Centnerszwer, loc. cit.).

[3]) Guye und Friderich, Arch. des scienc. phys. (Genève) **9**, 22 ff. (1900).

[4]) Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie I, 376 (1891) — J. Traube, Drudes Ann. **8**, 300 (1902).

[5]) und [6]) Tabellen von Landolt-Börnstein, S. 84 ff. und 373 ff. (1894).

für π, dagegen eine grosse Konstante a und ein grosses Molekularvolumen v besitzen, und

4. wie zwischen Dielektrizitätskonstanten und latenten Verdampfungswärmen, so auch zwischen den Werten für a und v, bezw. π und K keine strenge Proportionalität herrscht.

Ganz allgemein können wir sagen, dass jede (physikalische und chemische Eigenschaft von ausgeprägt konstitutivem Charakter massgebend ist für die dissociierende Kraft eines Lösungsmittels, wobei die letztere mitbedingt wird durch den Typus des gelösten Stoffes und die Natur seiner Konstituenten.

B. Ermittlung der Dielektrizätskonstanten.

Methode. Zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten wurde die von Drude[1]) ausgearbeitete Methode in ihrer neuesten verbesserten (mit einem Tesla-Transformator versehenen) Gestalt benutzt. Zur Verwendung kamen zwei von Drude angegebene Gefässe, deren eines ohne Platten, das andere mit Platten ausgestattet war; das erstere diente hauptsächlich zur Ermittlung der grossen Konstanten, während das mit Plattenelektroden versehene Gefäss für Flüssigkeiten diente, deren Dielektrizitätskonstanten von 2 bis 20 schwankten. Mit Hilfe der von Drude genau untersuchten Flüssigkeiten, bezw. der Gemische von Aceton + Benzol und Aceton + Wasser, wurde die Brücke ausgewertet; die derart ermittelten Werte — für jede Gefässform getrennt — wurden in ein Koordinatensystem eingetragen, indem als Ordinaten die von Drude gegebenen Werte für die Dielektrizitätskonstanten, als Abscissen die (aus je zehn einzelnen Beobachtungen resultierenden) Brückenablesungen eingezeichnet wurden: die resultierenden zwei Kurven dienten nunmehr zur Ablesung der Dielektrizitätskonstanten der zu untersuchenden Objekte, wobei auch hier die Mittelwerte aus mindestens zehn Einzelablesungen, gewöhnlich in zwei zeitlich getrennten Versuchsreihen erhalten, zur Benutzung kamen[2]).

Die Versuchstemperatur betrug ca. 20°.

Die zu untersuchenden Objekte wurden stets frisch abdestilliert und gewöhnlich gleichzeitig auf ihre spezifische Leitfähigkeit geprüft.

Im nachstehenden wird die Dielektrizitätskonstante (D. K.) mit ε

---

[1]) Diese Zeitschr. **40,** 635 (1902); vergl. Diese Zeitschr. **23,** 267. 285. 287 (1897).

[2]) Herrn stud. chem. A. Wessel, welcher mich bei der Ermittlung der Dielektrizitätskonstanten erfolgreich unterstützt hat, spreche ich meinen herzlichen Dank aus.

bezeichnet; Sdp. bedeutet den Siedepunkt, $\varkappa_{25}$ = spezifische Leitfähigkeit in reziproken Ohm bei 25°.

Erste Gruppe der untersuchten Objekte: **Säuren und Säureanhydride.**

1. Thioessigsäure, CH_3COSH.

Sdp. 97—99°; spezifische Leitfähigkeit bei 25°: $\varkappa_{25} = 2{\cdot}7 . 10^{-6}$.
Die Dielektrizitätskonstante betrug $\varepsilon = 12{\cdot}8$.

2. Essigsäureanhydrid, $\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix} \!\!>\! O$.

Sdp. 136—137°; spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = 1{\cdot}17 . 10^{-6}$.
Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 17{\cdot}9$.

3. Isobuttersäureanhydrid, $[(CH_3)_2CHCO]O$.

Fraktion 184° bei 756 mm; spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = 0{\cdot}16 . 10^{-6}$.
$\varepsilon = 13{\cdot}6$.

4. Maleïnsäureanhydrid, $\begin{matrix} CHCO \\ \| \\ CHCO \end{matrix} \!\!>\! O$.

Im luftleeren Raum destilliert; 8 Jahre altes Präparat, schmilzt klar. Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{60} = 1{\cdot}19 . 10^{-5}$.
Dielektrizitätskonstante bei 60° $\varepsilon = 50{\cdot}0$.

5. Citrakonsäureanhydrid, $\begin{matrix} C(CH_3).CO \\ \| \\ CH.CO \end{matrix} \!\!>\! O$.

Frisch destilliert; Sdp. 209—211° (unkorrigiert) bei 768 mm. Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = 1{\cdot}05 . 10^{-6}$.
Dielektrizitätskonstante bei 20° $\varepsilon = 39{\cdot}5$.

Zweite Gruppe: **Säurechloride und Säurebromide.**

6. Acetylchlorid, CH_3COCl.

Sdp. 53°; spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = 0{\cdot}953 . 10^{-6}$.
Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{20} = 15{\cdot}5$.
Nach Drude[1]) ist $\varepsilon_{18} = 15{\cdot}4$, nach Thwing[2]) dagegen $\varepsilon_{15} = 25{\cdot}3$.

7. Acetylbromid, CH_3COBr.

Sdp. 76·2—76·5° bei 762 mm; spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = 2{\cdot}38 . 10^{-6}$.
$\varepsilon = 16{\cdot}2$.

8. Bromacetylbromid, $CH_2BrCOBr$.

Sdp. 150·0—150·2° bei 763 mm.
Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 12{\cdot}4$.

---

[1]) Diese Zeitschr. **23**, 308 ff. (1897). [2]) Diese Zeitschr. **14**, 293 (1894).

Dritte Gruppe: **Säureamide.**

9. Formamid, $HCONH_2$.

Durch Destillation im luftverdünnten Raume und nachheriges Ausfrieren gereinigt. Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = 295 . 10^{-5}$.

Die Dielektrizitätskonstante (Ablesung undeutlich) ist sehr gross, liegt oberhalb des Wertes für Wasser; D. K. = > 84.

Um zu prüfen, wie die durch die Leitfähigkeit nachweisbaren Beimengungen auf die D. K. rückwirken, wurde die besonders gereinigte Fraktion (siehe oben) untersucht.

Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = 4{\cdot}7 . 10^{-6}$; die Dielektrizitätskonstante ergab sich praktisch als identisch mit der am weniger reinen Präparat beobachteten Grösse: D. K. = > 84.

10. Acetamid, CH_3CONH_2.

Sdp. 221° bei 748 mm; spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{80} = 300 . 10^{-5}$.

Die Dielektrizitätskonstante betrug nahe am Schmelzpunkt (ca. 83°) D. K. = 59·1; im erstarrten Zustande (bei ca. 20°) D. K. = 4·0.

Zum Vergleich wurde das durch umständliche Fraktionierung gereinigte (siehe oben) Präparat untersucht.

Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{20} = 28 . 10^{-5}$.

Dielektrizitätskonstante im überschmolzenen Zustande (bei 77°) D. K. = 59·2.

Nebenbei sei bemerkt, dass überhaupt die Säureamide (bezw. -anilide) eine hohe Dielektrizitätskonstante besitzen; so kommt nach Augustin[1])

dem Formanilid, $HCONHC_6H_5$, geschmolzen D. K. = 20·5,
dem Acetanilid, $CH_3CONHC_6H_5$ „ D. K. = 19·5 zu.

Vierte Gruppe: **Ester.**

11. Chlorameisensäureester, $ClCOOC_2H_5$.

Sdp. 94·0—94·5° bei 764 mm.
Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 11{\cdot}0$.

12. Cyanessigsäuremethylester, $CH_2CNCOOCH_3$.

Sdp. 199—200° bei 755 mm; spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = 0{\cdot}449 . 10^{-6}$.
$\varepsilon = 28{\cdot}8$.

13. Cyanessigsäureäthylester, $CH_2CN.COOC_2H_5$.

Sdp. 106—107° bei ca. 20 mm; spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = 0{\cdot}69 . 10^{-6}$.
$\varepsilon_{20} = 26{\cdot}2$.
Nach Drude (loc. cit.) ist $\varepsilon_{18} = 26{\cdot}7$.

14. Benzoylessigsäureäthylester, $C_6H_5COCH_2.COOC_2H_5$.

Sdp. 185—186° bei ca. 40 mm; spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = 0{\cdot}994 . 10^{-7}$.
(Absorption!), undeutliche Ablesung: $\varepsilon_{20} = 9{\cdot}2$.
Nach Drude (loc. cit.) ist $\varepsilon = 11$? resp. 14·3.

[1]) Dissertation, Leipzig 1898.

15. Malonsäuredimethylester, $CH_2(COOCH_3)_2$.

Sdp. 180—182° bei 751 mm; spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = 0{\cdot}119 . 10^{-6}$.
Dielektrizitätskonstante $\underline{\varepsilon_{20} = 10{\cdot}3}$.

16. *l*-Äpfelsäuredimethylester, $\begin{array}{l} CH(OH).COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2.COOC_2H_5 \end{array}$.

Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = 0{\cdot}545 . 10^{-6}$.
$\underline{\varepsilon_{20} = 9{\cdot}3}$.
Nach Drude ist für den inaktiven Ester $\varepsilon_{18} = 10{\cdot}0$.

17. Salpetersäureäthylester, $NO_2.O.C_2H_5$.

Sdp. 87·1°; spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_0 = 0{\cdot}44 . 10^{-6}$.
Dielektrizitätskonstante $\underline{\varepsilon_{20} = 19{\cdot}4}$.
Drude (loc. cit.) ermittelte für 17° $\varepsilon = 19{\cdot}6$, während Thwing (loc. cit.) den Wert $\varepsilon_{15} = 17{\cdot}7$ gibt.

18. Schwefelsäuredimethylester, $SO_2\langle\begin{array}{l} OCH_3 \\ OCH_3 \end{array}$.

Sdp. 92—95° bei 25—29 mm; spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = 0{\cdot}343 . 10^{-6}$.
Dielektrizitätskonstante $\underline{\varepsilon_{20} = 46{\cdot}5}$ [1]).

19. Borsäuremethylester, $B(OCH_3)_3$.

Kahlbaumsches Präparat; direkt gemessen.
Dielektrizitätskonstante $\underline{\varepsilon_{20} = 8{\cdot}0}$.

Fünfte Gruppe: **Aldehyde.**

20. Paraldehyd, $(CH_3COH)_3$.

Sdp. 121—122°.
Dielektrizitätskonstante (nicht scharfe Ablesung) $\underline{\varepsilon_{20} = 11{\cdot}8}$.
Der gewöhnliche Acetaldehyd, CH_3COH, hat nach Drude (loc. cit.) $\varepsilon_{21} = 21{\cdot}1$; die Polymerisation hat daher im vorliegenden Falle eine Abnahme der Dielektrizitätskonstante (und der dissociierenden Kraft) bewirkt.

21. Salicylaldehyd, $C_6H_4(OH)COH$.

Frisch destilliert; Sdp. 92—93·5° bei 22—24 mm; spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = 0.16 . 10^{-6}$.
Dielektrizitätskonstante $\underline{\varepsilon_{20} = 13{\cdot}9}$.
Drude (loc. cit.) bestimmte an seinem Präparat bei 18° $\varepsilon = 17{\cdot}9$, während Thwing (loc. cit.) einen noch höhern Wert gibt: $\varepsilon_{15} = 19{\cdot}21$.

22. Anisaldehyd, p-$CH_3O.C_6H_4.CHO$.

Sdp. 247—248° im Durchschnitt bei 754 mm; spezifische Leitfähigkeit der Probe $\varkappa_{25} = 0{\cdot}12 . 10^{-6}$.
Dielektrizitätskonstante schwer bestimmbar (Absorption): $\underline{\varepsilon = 15{\cdot}5}$.

---

[1]) Die dissociierende Kraft dieses Esters ist von mir (Zeitschr. f. anorgan. Chemie **29**, 388. 1902) bereits charakterisiert worden.

Sechste Gruppe: **Äther und Ketone.**

23. Dimethylsulfid, $(CH_3)_2S$.

Sdp. 35—36·5°; spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = < 1 \cdot 10^{-8}$.
Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{20} = 6{\cdot}2$.

Für das homologe Diäthylsulfid, $(C_2H_5)S$, bestimmte Augustin (loc. cit.) $\varepsilon = 7{\cdot}2$; für Diallylsulfid, $(C_3H_5)_2S$, aber $\varepsilon = 4{\cdot}9$.

24. Methylal, $CH_2\begin{matrix}\diagup OCH_3\\ \diagdown OCH_3\end{matrix}$.

Sdp. 41·3—41·8° bei 753 mm.
Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{20} = 2{\cdot}7$.

25. Aceton, CH_3COCH_3.

Sdp. 56·3°; spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = 0{\cdot}321 \cdot 10^{-6}$.

Die Dielektrizitätskonstante des Acetons wurde sowohl zu Anfang der ganzen Versuchsreihe, als auch am Schluss derselben, mit verschiedenen Präparaten bestimmt und schwankte zwischen 20·5 und 20·7 bis 20·8.

Nach Drude (loc. cit.) ist $\varepsilon_{17} = 20{\cdot}7$, nach Thwing (loc. cit). 21·8, nach Augustin (loc. cit.) 21·9.

26. Mesityloxyd,

Sdp. 130·0—130·5° bei 759 mm.
Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{20} = 15{\cdot}1$.

27. Acetylaceton, $CH_3COCH_2COCH_3$.

Sdp. 137—139·5° bei 757 mm. (Das Präparat hatte längere Zeit gestanden. Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = 2{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$.
Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{20} = 25{\cdot}1$.

Drude (loc. cit.) ermittelte den Wert $\varepsilon_{22} = 26{\cdot}0$.

Siebente Gruppe: **Nitrile.**

28. Acetonitril, CH_3CN.

Kahlbaumsches Präparat; mit Na_2SO_4 getrocknet und fraktioniert.
Sdp. 81·0—81·2° bei 752 mm; spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = 0{\cdot}509 \cdot 10^{-5}$.
Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{20} = 35{\cdot}8$[1]).

Schlundt[2]) bestimmte den Wert $\varepsilon_{21} = 36{\cdot}4$.

29. Propionitril, C_2H_5CN.

Kahlbaums Präparat; mit wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und fraktioniert.
Sdp. 98°; spezifische Leitfähigkeit der Probe $\varkappa_{25} = 0{\cdot}149 \cdot 10^{-6}$.
Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{20} = 27{\cdot}2$[1]).

Schlundt (loc. cit.) gibt $\varepsilon_{22} = 26{\cdot}5$, Augustin (loc. cit.) $\varepsilon = 26{\cdot}8$.

---

[1]) Wurde seinerzeit von Walden und Centnerszwer (Bull. de l'Acad. Imp. de St. Pétersb. 5, 15) im März 1901 auf 40, resp. 30 geschätzt.

[2]) Journ. Phys. Chem. 5, 503 ff. (1901).

30. Glykolsäurenitril, Formaldehydcyanhydrin, $HC\begin{smallmatrix}OH\\CN\\H\end{smallmatrix}$.

Kahlbaumsches Präparat, im Vakuum fraktioniert, mit wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und wiederholt im luftverdünnten Raum destilliert.

Sdp. 105—106° im Durchschnitt bei ca. 14 mm; spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = 0{\cdot}84 . 10^{-5}$.

Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{20} = 67{\cdot}9$.

31. Milchsäurenitril, Aldehydcyanhydrin, $CH_3C\begin{smallmatrix}OH\\CN\\H\end{smallmatrix}$.

Kahlbaumsches Präparat; wie unter 29. gereinigt.

Sdp. 83—90° bei 12—20 mm Druck; spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = 0{\cdot}494 . 10^{-5}$.

Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{20} = 37{\cdot}7$.

32. Acetylmilchsäurenitril, $CH_3C\begin{smallmatrix}O—OCCH_3\\CN\\H\end{smallmatrix}$.

Aus 30. durch Einwirkung von Acetylchlorid gewonnen, gewaschen, getrocknet.

Sdp. 171—172° im Durchschnitt bei 746 mm.

Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{20} = 18{\cdot}9$.

Diese Verbindung wurde dargestellt, um die Wirkung der Acetylgruppe auf ε in der vorigen Verbindung zu verfolgen: es ergibt sich, dass bei der Einführung der Gruppe CH_3CO im Aceton, d. h. bei der Überführung des Acetons in Acetylaceton die Dielektrizitätskonstante ansteigt:

$$CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3CO.CH_2.COCH_3$$
$$\varepsilon = \quad 20{\cdot}7 \quad \rightarrow \quad 25{\cdot}1.$$

Das Gleiche beobachten wir beim Übergang:

$$CH_3COOH \rightarrow CH_3CO.OOC.CH_3$$

(Essigsäure) (Essigsäureanhydrid)

$$\varepsilon_{20} = 6{\cdot}46 \text{ (Drude)} \rightarrow 17{\cdot}9.$$

Im Falle 30. zu 31. tritt dagegen eine erhebliche Abnahme der Dielektrizitätskonstante ein.

Es sei noch erwähnt, dass Acetylmilchsäurenitril (I) isomer mit Cyanessigsäureäthylester (II) ist:

$$\underset{\text{I}}{\begin{smallmatrix}CH_3\\H\end{smallmatrix}\!>\!C\!<\!\begin{smallmatrix}O—C\begin{smallmatrix}CH_3\\O\end{smallmatrix}\\CN\end{smallmatrix}} \qquad \underset{\text{II}}{\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}\!>\!C\!<\!\begin{smallmatrix}C\begin{smallmatrix}O\\OC_2H_5\end{smallmatrix}\\CN\end{smallmatrix}}$$

Die Konfiguration I besitzt eine erheblich kleinere Dielektrizitätskonstante, $\varepsilon = 18{\cdot}9$ (Tabelle 31), als die Konfiguration II, welche den Wert $\varepsilon = 26{\cdot}2$ (Tabelle 13) besitzt.

33. Bernsteinsäurenitril, Äthylencyanid, $\begin{smallmatrix}CH_2CN\\|\\CH_2CN\end{smallmatrix}$.

Kahlbaumsches Präparat; fraktioniert. Sdp. 141—142° bei 15 mm Druck.

Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{57} = 0{\cdot}564 . 10^{-5}$.

Dielektrizitätskonstante im überschmolzenen Zustande (t = ca. 58°) $\varepsilon = 57{\cdot}3$.

Schlundt (loc. cit.) gibt (für $t = 60 \pm 1$) den Wert $\varepsilon = 61{\cdot}2$ an.

34. Benzylcyanid, $C_6H_5CH_2CN$.

Mehrmals fraktioniert. Sdp. 135—139° bei 40—45 mm.
Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = 0·416 . 10^{-6}$.
Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{20} = 16·7$.

Für denselben Körper gibt Drude (loc. cit.) $\varepsilon = 15·0$ und Schlundt (loc. cit.) $\varepsilon = 14·9$ an.

Achte Gruppe: **Rhodanide und Senföle.**

35. Methylrhodanid, CH_3CNS.

Kahlbaumsches Präparat; mit entwässertem $CuSO_4$ getrocknet und fraktioniert. Sdp. 130—131° bei 753 mm; spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = 0·146 . 10^{-5}$. Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{20} = 35·9$.

36. Methylsenföl, CH_3NCS.

Kahlbaumsches Präparat; fraktioniert, destilliert. Sdp. 119—120°.
Spezifische Leitfähigkeit im überschmolzenen Zustande (bei $t \sim 42°$) $\varkappa = 0·434 . 10^{-6}$.
Dielektrizitätskonstante, ebenfalls im flüssigen Zustande ($t \sim 37°$) $\varepsilon = 19·7$.

37. Äthylrhodanid, C_2H_5CNS.

Wie 34. gereinigt; Sdp. 143—144°; spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = 0·262 . 10^{-5}$.
Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{20} = 26·5$.

38. Äthylsenföl, C_2H_5NCS.

Sdp. 131—132·5°; spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = 0·605 . 10^{-6}$.
Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{20} = 19·4$.

Die Senföle haben daher erheblich kleinere Konstanten als die normalen Rhodanide.

39. Phenylsenföl, C_6H_5NCS.

Kahlbaumsches Präparat; mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert; Sdp. 222° im Durchschnitt bei 754 mm; spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = 0·18 . 10^{-6}$.
Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{20} = 11·0$.

Neunte Gruppe: **Nitro- und Nitrosoverbindungen.**

40. Nitromethan, CH_3NO_2.

Kahlbaums Präparat; mit $CaCl_2$ getrocknet; Sdp. 101·1° bei 757 mm.
Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = 0·162 . 10^{-5}$.
Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{20} = 38·2$.

Schlundt (loc. cit.) ermittelte an seinem Präparat $\varepsilon_{19} = 40·4$, während Thwing (loc. cit.) einen noch höhern Wert fand: $\varkappa_{15} = 56·36$.

41. Tetranitromethan, $C(NO_2)_4$.

Kahlbaums Präparat, gelblich, von stechendem Geruch; nach der Behandlung mit CaO und Filtration wurde es an der Luft destilliert; Sdp. 125·0—125·5° bei 746 mm; das Destillat wurde mit einem Strom getrockneten CO_2-Gases behandelt. Hiernach erstarrte das Produkt beim Abkühlen zu schneeweissen Kristallen, deren Schmelzpunkt + 13·8° betrug. Spezifische Leitfähigkeit bei 25° $\varkappa_{25} = < 1 . 10^{-8}$.

Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{20} = < 2·2$.

42. Nitrosodimethylin, $\frac{CH_3}{CH_3} > N—NO$.

Sdp. 149—150°, spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = 5·735 . 10^{-5}$.

Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{20} = 53·3$.

43. Äthylaldoxim, Acetaldoxim, $CH_3CH.NOH$.

Mercksches Präparat, stellt das Gemisch beider Raumisomeren dar, die nicht weiter getrennt wurden; durch fraktionierte Destillation gereinigt. Sdp. 114—115° bei 749 mm.

Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} < 1 . 10^{-8}$.

Dielektrizitätskonstante $\varkappa_{25} = 3·4$.

Zehnte Gruppe: **Metallorganische und anorganische Verbindungen.**

44. Quecksilberdiäthyl, $Hg(C_2H_5)_2$.

Da die Metallalkyle durch relativ grosse Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet sind, so bot es einiges Interesse, einen typischen Repräsentanten dieser Klasse auch auf die Dielektrizitätskonstante zu prüfen.

Sdp. 159°[1]).

Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{20} = 2·1$.

45. Sulfurylchlorid, S_2Cl_2.

Sdp. 70—71°; spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = 0·8 . 10^{-7}$.

Dielektrizitätskonstante $\varkappa_{25} = 8·5$.

Schlundt (loc. cit.) ermittelte den Wert $\varepsilon_{22} = 9·15$.

46. Chromylchlorid, CrO_2Cl_2.

Sdp. 117·0° bei 764 mm.

Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{20} = 2·6$.

Nach Hittorf[2]) ist Chromylchlorid Nichtleiter des Stromes.

---

[1]) Hierbei sei daran erinnert, dass nach Bleekrode (Phil. Mag (5) **5**, 388. 1878) die organometallischen Verbindungen Nichtleiter sind, ebenfalls sprach Bartoli (Wied. Beibl. **11**, 161. 1887) sie als Isolatoren an; nach Moissan (Compt. rend. **136**, 591. 1903) leiten die Metallhydrüre der Alkali- und Erdalkalimetalle nicht den elektrischen Strom.

[2]) Pogg. Ann. **106**, 566. 1859.

47. Arsentrichlorid, $AsCl_3$.

Ein Präparat, dessen Reinigung und Leitfähigkeit von mir[1]) bereits beschrieben ist.

Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{20} = 12{\cdot}8$.

Nach Schlundt (loc. cit.) ist $\varepsilon_{21} = 12{\cdot}35$.

48. Arsentribromid[2]), $AsBr_3$.

Dielektrizitätskonstante: überschmolzen (bei $t \sim 35^0$) $\varepsilon = 9{\cdot}3$,
in festem Zustande (bei $t \sim 20^0$) $\varepsilon = 3{\cdot}4$.

Die unter 45., 47. und 48. erwähnten Stoffe sind von mir[1]) als Ionisierungsmittel erkannt worden[2]) und boten daher ein mehrfaches Interesse dar. In gleicher Weise habe ich[2]) die hohe dissociierende Kraft der Schwefelsäure untersucht; durch vorläufige Versuche sollte nun auch ihre Dielektrizitätskonstante approximativ bestimmt werden.

49. Schwefelsäure, H_2SO_4.

Käuflich. Nicht ganz wasserfrei. Spezifisches Gewicht 1·85.

Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{20} > 84$ (oberhalb der D. K. des Wassers).

Tabellarische Übersicht der ermittelten Werte.

Name der Substanz	D. K. bei 20°	frühere Werte	
1. Thioessigsäure, CH_3COSH	12·8	—	
2. Essigsäureanhydrid, $(CH_3CO)_2O$	17·9	—	
3. Isobuttersäureanhydrid, $(C_3H_7CO)_2O$	13·6	—	
4. Maleïnsäureanhydrid $(CHCO)_2O$	50·0	—	
5. Citrakonsäureanhydrid, $C(CH_3)CO \parallel CHCO > O$	39·5	—	
6. Acetylchlorid, CH_3COCl	15·5	15·4	25·3
7. Acetylbromid, CH_3COBr	16·2	—	
8. Bromacetylbromid, $CH_2BrCOBr$	12·4	—	
9. Formamid, $HCONH_2$	> 84	—	
10. Acetamid, CH_3CONH_2, überschmolzen (77°)	59·2	—	
fest	4·0	—	
11. Chlorameisensäureester, $ClCOOC_2H_5$	11·0	—	
12. Cyanessigsäuremethylester, $CH_2CNCOOCH_3$	28·8	—	
13. Cyanessigsäureäthylester, $CH_2CNCOOC_2H_5$	26·2	26·7	
14. Benzoylessigsäureäthylester, $C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$	9·2	11	
15. Malonsäuredimethylester, $CH_2(COOCH_3)_2$	10·3	—	
16. *l*-Äpfelsäurediäthylester, $CHOH.COOC_2H_5 \mid CH_2COOC_2H_5$	9·3	10·0	
17. Salpetersäureäthylester, $NO_2.OC_2H_5$	19·4	19·6	17·7
18. Schwefelsäuredimethylester, $SO_2(OCH_3)_2$	46·5	—	
19. Borsäuremethylester, $B(OCH_3)_3$	8·0	—	
20. Paraldehyd, $(CH_3COH)_3$	11·8	—	
21. Salicylaldehyd, $C_6H_4OH.COH$	13·9	17·9	19·2
22. Anisaldehyd, $C_6H_4OCH_3.COH$	15·5	—	

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **25**, 214 ff. (1900); Diese Zeitschr. **43**, 409. 419. 423 ff. (1903).

[2]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **29**, 380. 383 ff. (1902).

Name der Substanz	D. K. bei 20°	frühere Werte
23. Dimethylsulfid, $(CH_3)_2S$	6.2	—
24. Methylal, $CH_2(OCH_3)_2$	2·7	—
25. Aceton, CH_3COCH_3	20·7	20·7 21·9
26. Mesityloxyd,	15·1	—
27. Acetylaceton, $CH_3COCH_2COCH_3$	25·1	26·0
28. Acetonitril, CH_3CN	35·8	36·4
29. Propionitril, C_2H_5CN	27·2	26·5 26·8
30. Glykolsäurenitril, $CH(OH)HCN$	67·9	—
31. Milchsäurenitril, $CH_3CHOHCN$	37·7	—
32. Acetylmilchsäurenitril, $CH_3CH(OCOCH_3)CN$	18·9	—
33. Bernsteinsäurenitril, $(CH_2CN)_2$ bei 58°	57·3	61·2
34. Benzylcyanid, $C_6H_5CH_2CN$	16·7	15·0 14·9
35. Methylrhodanid, CH_3CNS	35·9	—
36. Methylsenföl, CH_3NCS, bei 37°	19·7	—
37. Äthylrhodanid, C_2H_5CNS	26·5	—
38. Äthylsenföl, C_2H_5NCS	19·4	—
39. Phenylsenföl, C_6H_5NCS	11·0	—
40. Nitromethan, CH_3NO_2	38·2	40·4 56·36
41. Tetranitromethan, $C(NO_2)_4$	$<$ 2·2	—
42. Nitrosodimethylin, $(CH_3)_2N-NO$	53·3	—
43. Äthylaldoxim, CH_3CHNOH	3·4	—
44. Quecksilberdiäthyl, $Hg(C_2H_5)_2$	2·1	—
45. Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2	8·5	9·1
46. Chromylchlorid, CrO_2Cl_2	2·6	—
47. Arsentrichlorid, $AsCl_3$	12·8	12·4
48. Arsentribromid, $AsBr_3$, bei 35°	9·3	—
fest	3·4	—
49. Schwefelsäure, H_2SO_4	$>$ 84	—

C. Diskussion der Resultate.

I. In erster Reihe wollen wir die Frage diskutieren, wie die chemische Konstitution — Natur der Elemente und Gruppen — auf die Dielektrizitätskonstante sich überträgt.

Vergleichen wir 1. die Säureanhydride (Tabelle 2 und 3) mit den entsprechenden Säuren:

Essigsäureanhydrid D. K. = 17·9; Essigsäure D. K. = 6·46 (Drude), $\Delta = 11·44$
Isobuttersäureanhydrid D. K. = 13·6; Isobuttersäure D. K. = 2·6 (Drude), $\Delta = 11·0$.

Der Ersatz des HO-Wasserstoffs der freien Säuren durch die Acetyl- und Isobutylgruppe steigert also die Dielektrizitätskonstante um einen erheblichen Betrag (Δ = rund 11).

2. Die Nebeneinanderstellung der freien Säuren und der entsprechenden (Tabellen 6, 7, 8) Säurechloride (-bromide) zeigt, dass der Ersatz der HO-Gruppe durch Halogen ebenfalls eine Zunahme der Dielektrizitätskonstante bewirkt: CH_3COOH, D. K. = 6·46, Acetylchlorid CH_3COCl, D. K. = 16·2, also eine Zunahme Δ = ca. 10.

3. Wird in den freien Säuren die Hydroxylgruppe durch die

Amidogruppe substituiert, so weisen die Säureamide (Tabellen 9 u. 10) eine erheblich gesteigerte Dielektrizitätskonstante auf:

$HCOOH$	57·0	(Drude)	Formamid, $HCONH_2$	> 84
CH_3COOH	6·46	(Drude)	Acetamit, CH_3CONH_2	59·2

Beim Übergang von den freien Säuren zu den Säurechloriden (-bromiden), -anhydriden und -amiden tritt eine Steigerung der Dielektrizitätskonstante ein, wobei die höchsten Werte für die D. K. den **Amiden** zukommen, und zwar fallen die Werte in die Reihenfolge: Säureamid > als Säureanhydrid > als Säurechlorid > als freie Säure; z. B.:

	Essigsäureamid	>	Essigsäureanhydrid	>	Essigsäurechlorid	>	Essigsäure
D. K. =	59·2	>	17·9	>	15·5	>	6·46

4. Während die Kohlenwasserstoffe[1]) eine ganz geringe Dielektrizitätskonstante besitzen, ruft der Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die *OH*-Gruppe — beim Übergang zu den Alkoholen — ein sehr starkes Anwachsen der Konstante hervor. Substituieren wir nunmehr die Hydroxylgruppe der Alkohole durch die Radikale Cyan, Rhodan, Isosulfocyan, sowie durch die Nitrogruppe, so gelangen wir zu folgenden Ergebnissen:

		D. K.	
a.	Methylalkohol, CH_3OH	32·5	(Drude)
	Äthylalkohol, C_2H_5OH	21·7	(Drude)
b.	Acetonitril (Methylcyanid), CH_3CN	35·8	
	Propionitril (Äthylcyanid), C_2H_5CN	27·2	
c.	Methylrhodanid, CH_3CNS	35·9	
	Äthylrhodanid, C_2H_5CNS	26·5	
d.	Methylsenföl, CH_3NCS	19·7	
	Äthylsenföl, C_2H_5NCS	19·4	
e.	Nitromethan, CH_3NO_2	38·2	
	Nitroäthan, $C_2H_5NO_2$	29·5	(Schlundt)
		25·7	(Augustin).

Wir erkennen, dass die Cyan-, Sulfocyan- (Rhodan-) und Nitrogruppe stärker dielektrisierend wirken als die Hydroxylgruppe, während die Isosulfocyangruppe schwächer wirkt; hierbei fällt es auf, dass das Cyanradikal in seinem Einfluss auf die Dielektrizitätskonstante praktisch identisch ist mit dem Sulfocyanradikal. Die Reihenfolge der verstärkenden Wirkung der genannten Gruppen ist:

$$NO_2 > CN = CNS > OH > NCS$$

Nitro > Cyan = Rhodan > Hydroxyl > Isosulfocyan,

z. B.: $CH_3NO_2 > CH_3CN = CH_3CNS > CH_3OH > CH_3NCS$

D. K. = 38·2 > 35·8 = 35·9 > 32·5 > 19·7.

[1]) Vergl. z. B. Nernst, Diese Zeitschr. **14**, 659 (1894).

5. Wenn wir nunmehr die Nitrokohlenwasserstoffe mit den Salpetersäureestern vergleichen, so ergibt sich, dass bei direkter Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff (in den Körpern $>C\text{-}NO_2$) die Dielektrizitätskonstante grösser ist:

	D. K.		D. K.
CH_3NO_2	38·2	Salpetersäuremethylester, CH_3O-NO_2	23·5 (Schlundt)
$C_2H_5NO_2$	29·5 (Schlundt)	Salpetersäureäthylester, $C_2H_5ONO_2$	18·3 (Schlundt)
			19·6 (Drude).

Diese besondere Wirkung der NO_2-Gruppe bleibt aber nur so lange bestehen, als am Kohlenstoff (oder in der unmittelbaren Nähe der NO_2-Gruppe) ein bewegliches Wasserstoffatom vorhanden ist: das Tetranitromethan $C(NO_2)_4$ hat eine ganz geringe Dielektrizitätskonstante D. K. = $<$ 2·2'.

6. Eigentümlich ist das Verhalten der Schwefelverbindungen. Während beim Ersatz der OH-Gruppe durch die SH-Gruppe in dem Essigsäureskelett ein Anwachsen der Dielektrizitätskonstante resultiert:

$$CH_3COOH \longrightarrow CH_3COSH$$

D. K. 6·46 12·8 also Zunahme $\Delta = 6{\cdot}34$.

bewirkt die gleiche Substitution in der Alkoholmolekel eine bedeutende Abnahme:

$$C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5SH$$

D. K. 21·7 7·9 (Augustin),

also Abnahme $\Delta = 13{\cdot}8$.

oder Amylalkohol: $C_5H_{11}OH \longrightarrow C_5H_{11}SH$

D. K. 5·4 (Drude) 4·35 (Schlundt),

also Abnahme $\Delta = 1{\cdot}05$.

In dem Äthertypus bewirkt der Ersatz des Sauerstoffatoms durch das Schwefelatom wiederum eine Steigerung der Dielektrizitätskonstante:

$$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}{>}O \longrightarrow \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}{>}S$$

D. K. 4·36 (Drude) 7·2 (Augustin),

also Zunahme Δ = ca. 2.8.

Wenn wir das über den Einfluss der Natur der Elemente und Gruppen Dargelegte kurz resumieren sollen, so können wir sagen, dass in erster Reihe mehrwertige Elemente — Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel — die Dielektrizitätskonstanten beeinflussen, bezw. dass die Einführung von OH-, CN-, CO-, CNS-, $CONH_2$- und NO_2-Gruppen diese Konstanten zu erhöhen vermögen, — mit Ausnahme der Halogene haben wir im vorliegenden Fall genau dieselben Elemente und Gruppen, welche z. B. bei der Einführung in organische Säuren die Affinitätsgrössen der-

selben zu steigern vermögen, d. h. den Substanzen einen ausgeprägten chemischen Charakter verleihen, bestimmte chemische Funktionen auslösen. Es sind dies vornehmlich die sogenannten „negativierenden“ Elemente, bezw. „Radikale“.

II. Wenn das eben Gesagte dartut, dass die Konstitution der Verbindung auf die Grösse der Dielektrizitätskonstante einen bestimmenden Einfluss ausübt, so entsteht nunmehr die Frage, ob und in welcher Weise diese Konstante auch einen additiven Charakter besitzt?

Die Acetylgruppe, CH_3CO, als sogenannte negative Gruppe bedingt eine hohe Dielektrizitätskonstante; so hat Aceton, CH_3COCH_3, D. K. = 20·7.

Wie äussert sich die Einführung einer weiteren CH_3CO-Gruppe auf die Dielektrizitätskonstante dieses Körpers?

	D. K.		D. K.
Aceton, CH_3COCH_3	20·7	→ Acetylaceton, $CH_3COCH_2COCH_3$	25·1
Zuwachs $\Delta = +4·4$			
Essigsäure, CH_3COOH	6·46	→ Essigsäureanhydrid, $CH_3COO.OCCH_3$	17·9
Zuwachs $\Delta = 11·44$			
Essigsäureester, $CH_3COOC_2H_5$	5·85 (Drude)	→ Acetessigester, $CH_3CO.CH_2COOC_2H_5$	15·7 (Drude)
also Δ = ca. 10.			

Es addiert sich daher die Wirkung der neueingeführten Gruppe zu der bereits in der Molekel vorhandenen „negativen“ Gruppe und steigert die Dielektrizitätskonstante.

Gehen wir vom Äthylalkohol, C_2H_5OH, aus; wir führen in diese Molekel mit dem die Dielektrizitätskonstante steigenden OH-Rest eine andere der vorgenannten Gruppen ein, z. B. Cyan:

$CH_3C(H)(OH)(H)$ ———→ Milchsäurenitril, $CH_3C(H)(OH)(CN)$

D. K. 21·7 — 37·7

der Zuwachs beträgt also $\Delta = 16·0$.

Das Gleiche beobachten wir am Methylalkohol:

$HC(H)(OH)(H)$ ———→ Glykolsäurenitril, $HC(H)(OH)(CN)$

D. K. 32·5 — 67·9

also ebenfalls ein Zuwachs $\Delta = 35·4$.

Oder betrachten wir das Propionitril und führen in dieses ein Cyanradikal ein:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2CN \end{array} \longrightarrow \text{Bernsteinsäurenitril,} \begin{array}{c} CH_2(CN) \\ | \\ CH_2CN \end{array}$$

D. K. 27·2 57·3

also ein Zuwachs $\Delta = 30{\cdot}1$.

Das ähnliche Phänomen beobachten wir an zahlreichen andern Typen:

$CH_3COOC_2H_5 \longrightarrow CH_2(CN)COOC_2H_5$

D. K. 5·85 (Drude) 26·2

also Zunahme $\Delta = 20{\cdot}35$.

Propylalkohol, $CH_3CH_2CH_2OH$ ⟶ Glycerin, $CH_2(OH)CH(OH)CH_2OH$

D. K. 12·3 (Drude) 16·5 (Drude)
20·5 (Thwing) 56·2 (Thwing),

also Zunahme $\Delta = 4{\cdot}2$, resp. 35·7.

Propionsäure, $CH_3CH_2.COOH$ ⟶ Milchsäure, $CH_3CHOH.COOH$

D. K. 3·15 (Drude) 19·2, also $\Delta = 16$.

Es lässt sich daher kurz sagen, dass bei der Anhäufung derjenigen Gruppen, welche einzeln eine Steigerung der Dielektrizitätskonstante in einer Molekel bewirken, eine Aneinanderlagerung dieser Wirkung resultiert. Umgekehrt lässt sich daher die Synthese von Substanzen mit hoher Dielektrizitätskonstante realisieren, wenn man, von geeigneten Körpern ausgehend, einen Ersatz der Wasserstoffe durch die negativierenden Radikale vornimmt, indem die spezifischen Wirkungen dieser Radikale sich zu einander addieren.

III. Es wäre nunmehr sehr erwünscht, für diese Wirkung je einer bestimmten Gruppe den entsprechenden Zahlenwert ausmitteln zu können, um z. B. die Dielektrizitätskonstanten der synthesierten Körper vorherbestimmen oder die experimentell ermittelten D. K.-Werte durch eine Rechnungsoperation verifizieren zu können.

Diese Berechnung müsste ohne weiteres durchführbar sein, wenn die fragliche Eigenschaft eine rein additive wäre[1]). Solches ist jedoch nicht der Fall, da daneben noch der konstitutive Einfluss der verschiedenen Gruppen aufeinander, sowie der Typus der substituierten Verbindung eine Rolle spielen, wodurch bei gewissen Konfigurationen die Wirkung der einzelnen Radikale teils neutralisiert (paralysiert), teils erheblich vermindert erscheint. Die nebenhergehende Beeinflussung durch konstitutive Faktoren äusserte sich unter anderm darin, dass — wie wir oben gesehen haben — z. B. für die Wirkung des Cyanradikals ein verschiedenes Inkrement resultiert, je nachdem wir dieses Radikal in einen Alkohol, ein Nitril oder einen Ester einführen: das Inkrement

[1]) Vergl. hierzu den Versuch von Thwing, Diese Zeitschr. 14, 286 (1894).

schwankt zwischen 20—30 Einheiten. Wir können daher nur approximative Werte für die Wirkung der einzelnen Gruppen ableiten, bezw. für einzelne bisher nicht untersuchte Körper die Dielektrizitätskonstante angenähert berechnen. Wie bei andern additiven Eigenschaften, lassen sich auch für die Zahlenwerte der Dielektrizitätskonstanten am ehesten gewisse Regelmässigkeiten bei den ersten Repräsentanten jeder Körperklasse beobachten.

a.	HOH, Wasser	81·7	für CH_2 eine Abnahme $\Delta = 49{\cdot}2$
	CH_3OH, Methylalkohol	32·5	für CH_2 eine Abnahme $\Delta = 10{\cdot}8$
	C_2H_5OH, Äthylalkohol	21·7	
b.	$HCOOH$, Ameisensäure	57·0	für die erste CH_2-Gruppe also eine Abnahme $\Delta = 50{,}54$
	$CH_3.COOH$, Essigsäure	6·46	für die zweite CH_2-Gruppe $\Delta = 3{\cdot}31$
	C_2H_5COOH, Propionsäure	3·15	
c.	HCN, Cyanwasserstoff	95 (?)	für die erste CH_2-Gruppe tritt eine Abnahme der D. K. um ca. 59 ein
	CH_3CN, Acetonitril	35·8	für die zweite CH_2-Gruppe ist $\Delta = 8{\cdot}6$
	C_2H_5CN, Propionitril	27·2	
d.	CH_3NO_2, Nitromethan	38·2	also $\Delta =$ ca. 10
	$C_2H_5NO_2$, Nitroäthan	29·5, bezw. 25·7	
e.	CH_3CNS, Methylrhodanid	35·9	$\Delta = 9{\cdot}4$.
	C_2H_5CNS, Äthylrhodanid	26·5	

Die Einführung der **ersten** CH_2-Gruppe bewirkt demnach eine Abnahme der Dielektrizitätskonstante um etwa 50 Einheiten, während beim Übergang von den Methyl- zu den Äthylderivaten eine Verminderung der D.K. um etwa 10 Einheiten erfolgt.

Unter Zugrundelegung dieser Daten lassen sich für die nachstehenden Verbindungen die Dielektrizitätskonstanten berechnen.

Formaldehyd, $HC\langle{}^{O}_{H}$.

Da der Acetaldehyd $CH_3C\langle{}^{O}_{H}$ (nach Drude) die Dielektrizitätskonstante D. K. = 21·1 hat, so wird dem ersten Repräsentanten dieser Körperreihe, dem Formaldehyd, eine D. K. = 21·1 + 50 = etwa **71** zukommen.

Zu derselben Zahl gelangen wir auch folgendermassen:

	Acetaldehyd	⟶	Essigsäure	Propionaldehyd	⟶	Propionsäure
	$CH_3C\langle{}^{O}_{H}$	⟶	$CH_3C\langle{}^{O}_{OH}$	$C_2H_5C\langle{}^{O}_{H}$	⟶	$C_2H_5C\langle{}^{O}_{OH}$
D. K.	21·1	⟶	6·46	18·5		3·15
	$\Delta = 15{\cdot}24$			$\Delta = 15{\cdot}35$.		

Der Aldehyd besitzt demnach eine um etwa 15·3 grössere Konstante, als die zugehörige Säure; da die Ameisensäure, *HCOOH*, eine D. K. = 57·0 aufweist, so muss ihr korrespondierender Aldehyd, d. h. Formaldehyd, $HC\langle^{O}_{H}$, eine Dielektrizitätskonstante = 57·0 + 15·3 = 72·3 haben.

Rhodanwasserstoff, *HCNS*:

Dem Methylrhodanid kommt eine Konstante D. K. = 35·9 zu; da das erste Homologe eine um 50 grössere Konstante hat, so sollte *HCNS* eine Dielektrizitätskonstante D. K. = 35·9 + 50 = **85·9** aufweisen.

Oder vergleichen wir CH_3OH mit CH_3CNS, deren D. K. sind 32·5, resp. 35·9, demnach überwiegt die *CNS*-Gruppe das Hydroxyl um 3·4; das Wasser *HOH* hat die Konstante = 81·7, demnach sollte Rhodanwasserstoff, *HCNS*, die Konstante D. K. = 81·7 + 3·4 = **85·1** besitzen.

Salpetrige Säure (Nitrowasserstoff), HNO_2.

Die D. K. des Methylalkohols = 32·5, Nitromethan hat D. K. = 38·2, also übertrifft die NO_2-Gruppe das Hydroxyl, *HO*, um 5·7; demnach sollte salpetrige Säure, HNO_2, eine Dielektrizitätskonstante haben, die um 5·7 grösser ist als die des Wassers, *HOH*, d. h. = 81·7 + 5·7 = **87·4**[1].

Die direkte Ermittlung der D. K. für die genannten drei Körper ist bisher nicht geschehen, einesteils, weil der betreffende Stoff (wie der Formaldehyd) sehr unbeständig ist, dann aber, weil die Körper garnicht in reiner Form bekannt sind (Rhodanwasserstoff, salpetrige Säure, bezw. $H{\cdot}NO_2$). Wir sehen jedoch, dass eine Vorhersagung der Dielektrizitätskonstanten dieser unbekannten Körper immerhin in engen Grenzen möglich ist.

---

[1] In gleicher Weise lässt sich aus den Estern der Salpetersäure, $HONO_2$, für diese eine D. K. = $\gtrless$ **73**, sowie analog für die Schwefelsäure, $(HO)_2SO_2$, eine D. K. = $\gtrless$ 96 vorhersagen.

Riga, Physik.-chem. Laboratorium des Polytechnikums,
August 1903.

The inclusion and occlusion of solvent by crystals.

By

Theodore William Richards.

(Contribution from the Chemical Laboratory of Harvard College.)

The most frequent and the most insidious cause of error in quantitative chemical research is the unsuspected presence of water. The disturbing effect of this impurity is frequent, because water is one of the most plentiful of substances; and insidious because there is usually no easy qualitative or quantitative test for small quantities of it.

The object of this paper is to recount several experiments indicating the prevalence and magnitude of inaccuracy from this cause, to show how many published results have been vitiated by it, and especially to point out the methods of reducing the inaccuracy to a minimum.

In a number of isolated cases it has been shown by various chemists that substances crystallizing from a solution enclose within their crystals small quantities of the mother liquor. It is very well known, for example, that crystals of common salt explode or decrepitate upon being heated, because of the vaporization of the enclosed water. Thus when common salt is weighed some water is weighed with it. This water is not combined as water of crystallization, of which common salt has none; it is entirely accidental. Following the nomenclature of the mineralogists, a liquid imprisoned in this way is best called „Included solvent.“ The water liquor is thus imprisoned, in addition to combined water, also in hydrated salts which contain this latter as an essential part of their crystal structure; in these cases it is even more difficult to detect and more generally overlooked, because of the simultaneous presence of the combined water.

Although these facts have been thus occasionally pointed out, the frequency of the occurence of this cause of error has not often been realized by quantitative analysts.

It is no careless exaggeration to state that in all my chemical experience I have not yet obtained crystals from any kind of solution entirely free from accidentally included mother liquor; and moreover, I have never found reason to believe that any one else ever has.

Whether the solvent is water, an organic liquid, or a fused salt at high temperature, and whether the crystallization is quick or slow, in small or in large crystals, the effect is always traceable, although of course in varying degrees[1]).

In some cases the clearer the crystal, the less the included mother liquor, but appearance is not a wholly safe guide, since sometimes the refractive index of the mother liquor is not far from that of the crystal. In this case the included impurity is invisible. Moreover, the cells are often so small as to be beyond the reach of the best microscope. Indeed, some of the solvent may be present in the state of solid solution; this point will be referred to again.

It is not contended that the production of a perfectly pure crystal from a solution is impossible, but only that no evidence has been obtained proving that this end has ever been reached, while much contrary evidence is available.

In looking over the records of the determinations of atomic weights, it is surprising to see how many experimenters in even this most exact field of quantitative analysis have either entirely overlooked the danger, or have taken inadequate means to overcome it. This is especially true when the salts to be weighed contain combined water of crystallization; indeed it is almost safe to rule out utterly all such results, without further consideration. Among other more or less vitiated cases, where salts supposedly anhydrous have been weighed, may be mentioned especially a number of the analyses of typical salts of osmium, indium, platinum, and palladium. Often a painstaking but unthinking chemist spends weeks in eliminating a hundredth of a percent of a comparatively inoffensive metal, when he finally weighs his „pure“ material with a tenth of a percent of accidental water.

It is not, however, the purpose of paper so much to seek the errors in individual instances of past work, as to point out the ways in which these errors may be avoided in the future.

How then is this included solvent to be eliminated without decomposing the substance which we desire to weigh?

It is usually considered as a sufficient precaution to powder the material finely, and expose it to the air for a short time, in order to allow the undesirable water to evaporate. This crude proceeding involves a double uncertainty; in the first place, the unwarranted

---

[1]) For examples of carefully obtained evidence, see **Richards**, Proc. Amer. Acad. **23**, 177 (1887); **26**, 267 (1891); **28**, 11 (1893); **29**, 60 (1893); **35**, 139 (1899); **37**, 434 (1902); **38**, 411 (1902).

assumption is made that every hidden cell containing the mother liquor has been split open by the pestle, and in the next place the equally unwarranted assumption is made that all the mother liquor thus exposed evaporates into the uncertain mixture constituting the atmosphere of the laboratory.

The former of these assumptions will be considered first. Is it possible to open all the cells enclosing mother liquor by any finite amount of powdering?

This question cannot be answered a priori; accurate experiments are needed to decide it, and no published work known to me seems to furnish the needed data. Accordingly a series of experiments was planned which involved the progressive powdering of a typical substance. In order to separate the powders of different degrees of fineness four pieces of brass netting were used, having clear openings about 0·5, 0·3, 0·23, and 0·16 mm in diameter respectively. This netting was cleaned with acid and ammonia and showed a brilliantly clean surface in the microscope. Material which had been through all the sieves gave no trace of coloration on proper testing with ferrocyanide.

The test substance chosen was baric chloride, because careful experiments on the atomic weight of barium had shown that it may be analyzed with ease and accuracy. A pure, finely crystallized specimen of the salt was slowly and carefully powdered and sifted through the successive sieves. That which went through the finest sieves was still more finely powdered, until the average diameter of the particles as estimated in the microscope was perhaps one twentieth of a millimeter in diameter, some being coarser and some finer. Each specimen was thoroughly air-dried.

Thus were obtained four samples of baric chloride of four different degrees of fineness, the coarsest particles averaging about a thousand times the bulk of the finest. Upon analysis by heating to constant weight at 400° these samples yielded respectively 14·780, 14·771, 14·763 and 14·760 percent of water[1]).

---

[1]) The data, reduced to the vacuum standard, were as follows. The experiments were made in 1893.

No.	Average diameter of particles	Weight of salt	Loss on heating	Percent of water found
1.	0·45 mm	4·15929	0·61475	14·780
2.	0·27 „	3·65127	0·53933	14·771
3.	0·20 „	4·54136	0·67047	14·763
4.	0·05 „	10·13720	1·49620	14·760

The results thus show a steady decrease in the amount of water as the powder becomes finer.

When the figures are plotted, a somewhat irregular curve is obtained, the study of which seems to show that further powdering would have but little effect upon the amount of water held by the crystals. As a matter of fact, among many scores of determinations of the quantity I have never found in a pure specimen less water than this. Is this limit then, observed in the very fine state of division, the true amount of water in the salt?

This question is easily answered in the negative, for from the universally accepted atomic weights of barium, chlorine, oxygen and hydrogen it is easy to calculate that the theoretical amount of water is 14·744 percent, an amount less by one part in a thousand than the lowest limit recorded above.

Similar results were obtained from cupric sulphate, and it seems probable that any other salt would behave in the same way. Thus it appears that although powdering and drying will diminish the excess of solvent it will not wholly remedy the error. It is probable that anything short of molecular division would fail to open the minutest enclosing cells, although the larger cells are broken up with comparative ease.

The irregular shape of the curve drawn from the data given suggests that there is another cause of error superposed upon the effect just studied — an influence which grows in magnitude as the fineness of the powder is increased. A moments reflection serves to show what this cause of error must be.

It is well known that water adheres to or wets almost everything, except a few fats and oils; and even these absorb or dissolve water to some extent. In consequence of this tendency to adhere, water is condensed or adsorbed in an invisible film upon the exposed surface of nearly all substances from the slightly moist atmosphere. This adhering film increases the weight of these substances.

The extent of the adsorption varies with the nature of the substance, and in many cases is easily appreciable. With a given substance it is of course dependent upon the pressure of the aqueous vapor and temperature as well as upon the extent of surface.

Since the adsorption increases with the surface, it is evident that fine pulverization, while tending to diminish the inclusion, will tend to increase this new cause of error by increasing the field of its action. Thus the irregularity of the curve shown by the results with baric chloride is easily explained, as well as the abiding presence of an ex-

cess of water. In the effort to escape the Scylla of inclusion, the chemist has run foul of the Charybdis of adsorption.

Adsorption of aqueous vapor can be eliminated by greatly raising the temperature or by greatly reducing the tension of the surrounding aqueous vapor. These means may be used either with anhydrous salts or with the sundry chemical vessels used for containing substances while weighing; but unfortunately either of these changes drives out also the crystal-water contained by a hydrated salt.

For these reasons it seems to me impossible to determine with the exactness demanded in the most accurate work the true weight of any salt containing water of crystallization.

In the case of anhydrous salts which may be heated and placed in a perfectly dry atmosphere without decomposition, it is easy to eliminate adsorbed moisture, as already stated. It is not by any means so easy, however, to drive off the included solvent imprisoned in hidden cells. Some means must be used which disintegrates the walls of these cells; and the means adopted depends upon the nature of the substance being studied.

Either mechanical, thermal, or chemical influences may be used to effect disintegration. The mechanical means, pulverization, need not be further discussed. The application of heat first tends to vaporize the imprisoned solvent, if it is volatile, causing great pressure. This pressure often causes the inclosing cell to explode, and thus the solvent is set free. It is not by any means certain, however, that all the cells are thus able to discharge their contents, and in many cases hours of intense heating are necessary to drive off every trace of water, as with silicic and ferric oxides. In the case of metals precipitated as such from aqueous solutions, temperatures not far from the melting points must be used for drying, in order that their condition may be soft enough to yield to the internal pressure of the enclosed solvent. This precaution has usually been overlooked by physicists determining electrochemical equivalents, although Lord Rayleigh pointed it out in the special case of silver twenty years ago.

A much safer plan, where it is practicable, is to fuse the crystalline precipitate. With the freedom of motion given by the liquid state volatile impurities usually soon escape, leaving the fused mass free from them. It is true that there is often danger that a portion of the substance itself will evaporate, or at least that it will attack the containing vessel; minute precautions must be used to avoid these causes of error. In extreme exigency the electrolysis of the fused mass, a plan suggested by Richard Lorenz, may be used as a means of

destroying the last traces of water; but in most cases these may be swept out by the vapors from easily decomposed ammonium salts, just as bubbling air sweeps out carbonic acid from its solution. These vapors may also serve the useful purpose of diminishing the thermal dissociation of the substance being dried.

A yet further and better thermal means of preparing a substance free from water is to vaporize or sublime it in a perfectly dry atmosphere. Here crystals form under conditions excluding water, and the danger is wholly overcome. Unfortunately other impurities are usually introduced from the walls of the vessel used for the sublimation, but frequently these may be found by analysis much more directly and precisely than the water could be.

A chemical method of disintegrating the walls of a substance crystallized from a solution has been suggested above. This method, although not always available, may sometimes serve when the other methods are inapplicable, and is often of great use in preparing chemically pure substances. This procedure, like the others, has been used in individual cases for years; but it does not seem to have been emphasized as a general method.

In brief, the chemical method is as follows. The substance is crystallized from the solution not directly in its desired form, but rather in chemical combination with a large quantity of other substance which may be volatilized by suitable subsequent treatment. The clean, dry crystals are then subjected to this decomposing treatment, and the volatile constituent is expelled. The substance sought is thus left in the form of a porous mass, a skeleton of the former crystal, in which every cell inclosing mother liquor has been opened by the chemical disintegration of its walls. Not only may volatile impurities be expelled through the interstices of this skeleton, but soluble ones may be washed out through them, at least in part.

For example, it is easier thoroughly to dry sodic carbonate when this salt is crystallized with its maximum amount of crystal water than it is when the salt is crystallized immediately in the form devoid of crystal water. Again, it is far easier to obtain pure iron by the reduction of the oxide in hydrogen than it is by electrolytic precipitation direct from a solution.

Yet another chemical method might sometimes be helpful, although inherently of a somewhat restricted usefulness. In a careful study of the behavior of gases included in oxides[1]), it was found that in these com-

[1]) Richards, Amer. Chem. Journ. **20**, 701 (1898).

pounds oxygen could work its way out from a cell in which it exists under pressure, while nitrogen could not. It is possible that this fact is typical of a general principle; that any substance may escape from pressure when this substance forms one of the components of the containing walls. This could be effected by a process of alternate dissociation and combination of the compound constituting these walls. Thus certain hydrated salts, heated to a temperature of perhaps 120° in superheated steam at atmospheric pressure, might in time part with their enclosed water without losing their water of crystallization. This inference will be further tested in the near future. It is worthy of mention that in some cases none of these methods are available; the problem of obtaining some solids in a pure state is unsolved.

In this connection, one other point must be strongly emphasized, because of its important bearing both upon chemical purification and upon dynamic geology. The microscopic cells in a crystal contain not only the solvent, but also all the other substances in the solution. They are miniature samples of the solution, not perhaps in strict quantitative measure because of varying adsorption from the solution, but at least qualitatively. Hence if a chemically pure substance is desired, great pains must be taken to keep away from the solution anything which can not be expelled or extracted from the disintegrated crystal, after the enclosures have been opened. For example, pure iron must be obtained by the reduction of oxide or hydroxide obtained from the nitrate, not from the sulphate. If the latter salt were used, the iron would probably contain sulphur. This practice of continually avoiding noxious impurities obviates also the possible danger from „solid solution" as van't Hoff pertinently terms the homogeneous distribution of foreign matter in a solid. Solid solution or occlusion may be said to be the limiting case of inclusion. In this limiting case the enclosing cells are so small as to contain only single molecules. The distinction between occlusion and inclusion in solids is theoretically interesting, corresponding perhaps to the difference between true solution and colloidal solution in liquids; but for present practical purposes this difference needs not be further emphasized.

All these considerations have been carefully heeded in the recent determinations of atomic weights made in this Laboratory.

Since the fundamental properties of material have probably not changed since the archaean times of mineral growth, natural crystals must have been subject to the same habits as those grown today, and all except those formed by sublimation must contain traces of the

13*

solutions from which they once separated. Those coming from aqueous solutions would be supposed to contain accidentally enclosed water (often erroneously confounded with the true water of constitution) while those separating under fused or metamorphic conditions would contain nonvolatile impurities taken from their immediate surroundings. Of these impurities the nonvolatile ones must certainly remain; and many of the volatile ones may also, if closely enough imprisoned. As a matter of fact, we are very familiar with the traces of impurity in natural crystals, even the clearest of diamonds leaving some ash on combustion.

While the selective effects of adsorption and solid solution and the results of subsequent pressure must complicate the interpretation of these facts, and forbid their quantitative utilization, it seems to me nevertheless that these enclosed traces of impurity might be used qualitatively more often than they are used in geological reasoning, in order to discover the media from which crystals have separated, and hence the mechanism of their formation.

The contents of this paper may be summarized briefly as follows:

1. Experiments are recorded and quoted showing that many if not all crystals deposited from solutions contain included mother liquor.

2. The experiments show also that before this mother liquor can be eliminated by pulverization, the adsorption of water on the extended surface from a moist atmosphere begins appreciably to augment the weight of the substance.

3. It is pointed out that this adsorption cannot be overcome in the case of hydrated salts without a loss of water of crystallization also. Hence hydrated salts cannot be accurately weighed according to any usual procedure.

4. In the case of anhydrous salts the elimination of adsorption is easy, but in order to remove included water, the cell walls enclosing it must be disintegrated.

5. Mechanical, thermal, and chemical methods of such disintegration are classified and applied to the preparation of pure materials.

6. It is pointed out that other impurities will usually be enclosed with the solvent in the invisible cells, and that these other impurities must never be forgotten in processes of purification.

7. Finally, it is suggested that these invisible but chemically perceptible enclosed impurities might often be used as a clue to the manner of growth of natural minerals, and hence to the mechanism of geophysical processes.

The Theory of Capillarity and Colloidal Solutions.

By

F. G. Donnan.

(With 2 figures in the text.)

Introduction.

In the following paper an attempt is made to consider, from the point of view of the simple Laplace-Gauss theory of capillary forces, the physical possibility of negative interfacial tension and the results to which it would give rise under specified conditions. It will be seen that in certain cases the theory leads us to predict the spontaneous production of extremely fine-grained heterogeneous mixtures, in which one phase is distributed throughout another in a state of very fine division. The examination of such cases is rendered particularly interesting from the fact that extremely fine-grained two-phase systems possessing a great degree of stability do actually occur in colloidal solutions and may possibly owe their origin in part to the interaction of capillary forces in some such manner as that outlined in the present paper. Some apology is perhaps necessary at the present day for employing a purely statical theory. In the Laplace-Gauss method the (potential) energy of a small mass-element is regarded as a function of its position with respect to other neighbouring mass-elements, the „attractive" forces being simply the space-variations of this energy. The problem then reduces itself to finding for what spatial distribution of the given matter the total (potential) energy of all the mass-elements becomes a minimum. So long as we confine our attention to isothermal changes and are not concerned with heat effects, this imperfect statical theory is probably a fairly good approximation. A complete, and therefore thermodynamical theory, regards the „total" energy of each mass-element as a function not only of its position with respect to other mass-elements but also of its density, temperature etc. and it embraces heat-exchanges and temperature-variations by the introduction of another function of the state of each mass-element, namely its entropy.

The solution of the problem then consists in finding for what con-

figuration of the system the entropy is a maximum, the energy being constant. The „potential“ energy of the statical theory does not correspond to the „total“ energy of the thermodynamical or generalised treatment; it is rather the imperfect and not sufficiently generalised expression of the thermodynamical function known as the free energy, which, for isothermal variations, assumes a minimum value in the equilibrium configuration.

In recent years thermodynamical theories of capillarity have been developed by Gibbs[1]), Duhem[2]) and van der Waals[3]). There is no doubt that any treatment of capillarity problems, which pretends to generality, must proceed on the lines laid down by these writers, until such time at any rate as a fairly complete and consistent dynamical or electrical theory of matter has been evolved. The employment, therefore, in the present instance of the Laplace-Gauss method can only be regarded as a means of illustrating approximately the nature of the problem under discussion. It possesses at any rate the advantage of greater definiteness, inasmuch as it involves only one class of functions whose form has to be arbitrarily determined, namely the space-variation of the potential energy of a mass-element, whereas the thermodynamical theories owing to their greater generality necessarily involve numerous functions of undetermined form.

The theory of Laplace and Gauss in its original form does not take into consideration the variation of density which undoubtedly must occur in the interfacial layers. This variation however may be regarded as a secondary effect, and as shown by J. Stahl[4]), Gauss' theory is sufficient to explain the main phenomena of capillarity without the assumption of varying density, Poisson's views on this point being incorrect[5]).

Nature of the Special Problem to be considered.

We shall consider a heterogeneous two-phase system at constant temperature and constant external pressure. We shall suppose further that the total volume of each phase remains constant and that the external bounding surface of the system, formed by an interface between

[1]) Thermodynamische Studien, herausgegeben von W. Ostwald (Engelmann, Leipzig.).

[2]) Annales scientifiques de l'École Normale Supérieure **2**, 207 (1885).

[3]) Diese Zeitschr. **13**, 657 (1894).

[4]) Pogg. Ann. **139** (1870).

[5]) This opinion is quoted from F. Neumann, Vorlesungen über die Theorie der Kapillarität (herausgegeben von A. Wangerin).

one of the phases in question and a third phase, remains constant. The only variable in the system is therefore the internal interface between the two phases. As shown by **Gauss** that portion of the total potential energy arising from the capillary attractions can be expressed as a sum of linear surface- and volume-terms. In the present case we can write therefore:

$$E = \tau s + \text{const.},$$

where E = potential energy, s = interface, τ = a coefficient.

Under ordinary conditions, τ has a positive constant value and therefore $\delta E = \tau \delta s$; hence the equilibrium configuration, which corresponds to a minimum value of E, requires a minimum value of s. If however the „thickness“ of any portion of either phase becomes comparable with a certain small quantity, which is termed the practical range of the attractive forces, then τ ceases to be independent of s and the above conclusion becomes invalid. In this case $\delta E = \tau \delta s + s \delta \tau$, and for $\delta E = 0$, $\tau \delta s + s \delta \tau = 0$ or $\tau + s \dfrac{\delta \tau}{\delta s} = 0$.

The matter may be illustrated by the following case; consider a very thin film of the phase (2), of uniform thickness a, immersed in a mass of phase (1)[1]. Confining attention to variations of interface caused by extensions or contractions of this thin uniform film, we have sa = const. $= k$.

The state of the system may then be defined by either s or a. Taking a as the independent variable:

$$\frac{dE}{da} = \tau \frac{ds}{da} + s \frac{d\tau}{da}$$

$$= -\frac{k}{a^2}\tau + \frac{k}{a}\frac{d\tau}{da}$$

$$= -\frac{k}{a^2}\left(\tau - a\frac{d\tau}{da}\right)$$

$$= -\frac{k}{a^2} F(a) \text{ where } F(a) = \tau - a\frac{d\tau}{da}.$$

For equilibrium $F(a) = 0$. For stable equilibrium $\dfrac{d^2E}{da^2}$ must be positive, and as $\dfrac{d^2E}{da^2} = -\dfrac{k}{a^2} F'(a)$, it follows that $F'(a)$ must be negative.

The conditions therefore for a minimum of potential energy are:

$$F(a) = 0, \; F'(a) < 0.$$

---

[1]) This may be roughly pictured to the mind as an extremely flattened out „globule“ of (2).

The result of eliminating a leads to an inequality, which imposes certain conditions on the characteristic constants. If these conditions be satisfied then the equation $F(a) = 0$ gives the value (or values) corresponding to stable equilibrium.

For values of a greater than that corresponding to the minimum of E, the potential energy of the system will diminish as a diminishes and s increases, while for values of $a < a_{\text{min.}}$ the potential energy will diminish as a increases and s diminishes. Hence thick films of (2) immersed in (1) will tend to expand and thin out until they attain a certain critical thickness, whereas very thin films will tend to contract and thicken until they reach the same thickness. It must not be supposed that if an actual case of this sort occurred the phenomena would be of such a simple character. It is only for the sake of simplicity that we have considered solely extensions and contractions of a uniform film. The important point is that only films of (2) of a certain definite thickness would be in stable equilibrium when immersed in (1).

The matter may be looked at from the point of view of interfacial tension. We have:

$$\text{interfacial tension} = \frac{dE}{ds} = \frac{dE}{da}\cdot\frac{da}{ds} = -\frac{a^2}{k}\cdot\frac{dE}{da} = F(a).$$

Thus for values of $a > a_{\text{min.}}$, i. e. when $\frac{dE}{da}$ is positive, the interfacial „tension" will be negative, becoming positive when $a < a_{\text{min.}}$ For the state of stable equilibrium the interfacial tension will be zero. At first sight there appears something paradoxical in the co-existence of separate phases bounded by a definite and permanent interface with zero interfacial tension. This apparent difficulty disappears when we consider that the interfacial tension referred to here is simply the differential coefficient $\frac{dE}{ds}\cdot$ So long as we deal with matter in bulk, this differential coefficient remains constant and gives rise accordingly to a simple physical conception. When we come however to deal with very finely divided matter, the differential coefficient no longer remains constant and the simple conception of surface or interfacial tension ceases to have any further practical value.

Again it might be argued that a negative interfacial tension would necessarily involve the complete mutual solution and mutual miscibility of the phases. This apparent difficulty arises from the confusing of what are in reality quite distinct phenomena. Mutual solution or homogeneous intermixture occurs so long as the free energy of the system is lowered

thereby. It is dependent on the energy and entropy of mass-elements which are not situated near an interface, and occurs whether there is a definite interface or not. On the other hand complete miscibility, i. e. the non-existence of a bounding interface, implies that the coefficient of s in the energy equation is identically zero for all values of s or α, whereas a negative value of this coefficient means nothing more or less than that the potential energy of the system will be decreased by an increase of interface.

It is clear therefore that the existence of a definite and permanent interface is dependent on the existence of a finite, positive or negative, coefficient (τ) of s in the energy equation. But interfacial tension, as defined by $\frac{dE}{ds}$, only coincides with this coefficient for matter in bulk. When we arrive therefore at the conclusion that the (variable) interfacial tension for finely divided matter is zero, this does not imply that τ is zero, and hence does not imply complete miscibility.

In his article on Capillarity in the Encyclopaedia Britannica, Clerk-Maxwell clearly considered the possibility of negative interfacial tension, as is evident from the following quotation: „If however it (i. e. interfacial tension) were negative, any displacement of the liquid tending to enlarge the surface of contact would be aided by molecular forces and the liquids would become thoroughly mixed. No instance however of a phenomenon of this kind has been discovered, for those liquids which mix of themselves do so by the process of diffusion, which is a molecular motion, and not by the spontaneous puckering or replication of their bounding surface, as would be the case if the interfacial tension were negative.“

The „thorough mixing“ referred to by Maxwell will only occur if the potential energy of the system continues to diminish indefinitely with increase of interface. As indicated previously, this is not necessarily true, for under certain conditions the potential energy may possess a minimum value.

Application of the Laplace-Gauss Theory.

The object of the present section is to ascertain the conditions which are necessary, or at all events sufficient, for the existence of the peculiar state of equilibrium discussed in the preceding section. In the following calculation the density is regarded as constant throughout each phase and the transition from phase to phase is therefore assumed to be abrupt.

Adopting the usual notation[1]) let the force of attraction between two mass-elements m and m' be expressed by the equation:

$$F = mm'\varphi(z),$$

where z denotes the distance between them. Similarly the derived functions $\Pi(z)$, $\psi(z)$, and $\theta(z)$ are defined by the equations:

$$\int_z^\infty \varphi(z)dz = \Pi(z); \quad \int_z^\infty \Pi(z)z\,dz = \psi(z); \quad \int_z^\infty \psi(z)dz = \theta(z).$$

Then the attractive force exerted on a mass-element m situated at a distance z from the plane surface of an infinite phase of density ϱ is:

$$2\pi\varrho m\psi(z).$$

Let ${}_i\chi_z$ = potential energy of a unit mass-element of substance (i), at a distance z from the plane surface of an infinite phase.

Then: $${}_i\chi_\infty - {}_i\chi_z = 2\pi\varrho\int_z^\infty \psi(z)dz = 2\pi\varrho\theta(z)$$

so that: $${}_i\chi_z = {}_i\chi_\infty - 2\pi\varrho\theta(z).$$

Consider first the case of two phases where none of the dimensions is comparable with the practical range of the attractive forces. We may then regard the phases as infinite so far as the limits of the above integrals are concerned. If we further suppose that the radii of curvature of the bounding surface are everywhere very great in comparison with the ranges of these forces, we are at liberty to treat the bounding surface everywhere as plane.

Let the phases be denoted as (1) and (2). Thus ${}_1\chi_z$ denotes the potential energy of a unit mass-element of (1) situated at a distance z from the interface with (2).

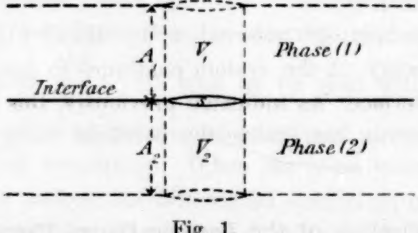


Fig. 1.

From the foregoing:

$${}_1\chi_z = {}_1\chi_\infty - 4\pi\varrho_1\theta_1(0) + 2\pi\varrho_1\theta_1(z) - 2\pi\varrho_2\theta_{12}(z).$$

Hence the potential energy per unit of interface of a slice of (1) of thickness A_1, adjacent to the interface, is given by:

[1]) cf. Lord Rayleigh Phil. Mag. [5] **30**, 285. 456; **33**, 209. In these papers will be found the best modern account of the classical theory of capillarity.

$$e_1 = A_1 \varrho_1 \{{}_1\chi_\infty - 4\pi\varrho_1\theta_1(0)\} + 2\pi\varrho_1^2 \int_0^\infty \theta_1(z)\,dz - 2\pi\varrho_1\varrho_2 \int_0^\infty \theta_{12}(z)\,dz,$$

where A_1 is large in comparison with the range of the attractive forces. Similarly for (2):

$$e_2 = A_2 \varrho_2 \{{}_2\chi_\infty - 4\pi\varrho_2\theta_2(0)\} + 2\pi\varrho_2^2 \int_0^\infty \theta_2(z)\,dz - 2\pi\varrho_1\varrho_2 \int_0^\infty \theta_{12}(z)\,dz.$$

Strictly speaking, e_1 and e_2 are the terms contributed by the portions of matter, V_1 and V_2, to the expression for twice the potential energy of the whole system, since the mutual potential energy of each pair of mass-elements will evidently have been reckoned twice over by proceeding in the above manner. Hence the terms contributed to the expression for twice the total potential energy of the system by the matter contained in a cylinder of section s cutting through the interface, whose height $= A_1 + A_2$ and volume $= V_1 + V_2$, are given by the equation:

$$\varDelta E = \varrho_1 \{{}_1\chi_\infty - 4\pi\varrho_1\theta_1(0)\} V_1 + \varrho_2 \{{}_2\chi_\infty - 4\pi\varrho_2\theta_2(0)\} V_2$$
$$+ 2\pi \left\{ \varrho_1^2 \int_0^\infty \psi_1(z) z\,dz - 2\varrho_1\varrho_2 \int_0^\infty \psi_{12}(z) z\,dz + \varrho_2^2 \int_0^\infty \psi_2(z)\,dz \right\} s.$$

Accordingly for variations in the phase-interface, the volumes of the phases and the external bounding surface remaining constant, $\delta E = \tau \delta s$, and therefore:

$$\tau = \pi \left\{ \varrho_1^2 \int_0^\infty \psi_1(z) z\,dz - 2\varrho_1\varrho_2 \int_0^\infty \psi_{12}(z) z\,dz + \varrho_2^2 \int_0^\infty \psi_2(z) z\,dz \right\}$$

where τ = interfacial tension.

Consider secondly the case of a thin film of (2) of uniform thickness a immersed in (1); we shall suppose that a is comparable with the range of the attractive forces but that all the other dimensions of the system including the radii of curvature of the film are very great in comparison.

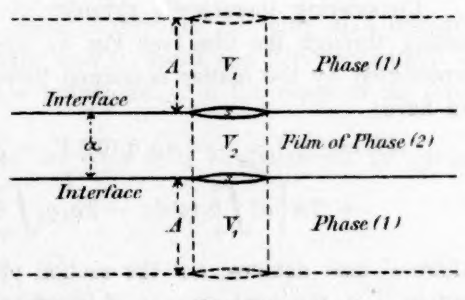


Fig. 2.

Proceeding as before, let e_2 = sum of terms contributed to the expression for $2E$ by the matter contained in the film per unit area thereof and e_1 = sum of terms contributed etc. by a slice of (1) of thickness A, per unit area of interface (the slice lying adjacent to the film), where A is very great in comparison with the range of the forces.

Then ${}_2\chi_z$, the potential energy of unit mass of (2) at a distance z from one interface of the film, is given by the equation:

$$ {}_2\chi_z = {}_2\chi_\infty - 4\pi\varrho_2\theta_2(0) + 2\pi\varrho_2\theta_2(\alpha - z) + 2\pi\varrho_2\theta_2(z) - 2\pi\varrho_1\theta_{12}(z) - 2\pi\varrho_1\theta_{12}(\alpha - z). $$

Hence:

$$ e_2 = \int_0^\alpha {}_2\chi_z\varrho_2 dz = $$

$$ = \alpha\varrho_2\{{}_2\chi_\infty - 4\pi\varrho_2\theta_2(0)\} + 4\pi\varrho_2^2\int_0^\alpha \theta_2(z)dz - 4\pi\varrho_1\varrho_2\int_0^\alpha \theta_{12}(z)\,dz, $$

since:
$$ \int_0^\alpha \theta(\alpha - z)dz = \int_0^\alpha \theta(z)dz. $$

Similarly:

$$ {}_1\chi_z = {}_1\chi_\infty - 4\pi\varrho_1\theta_1(0) + 2\pi\varrho_1\theta_1(z) - 2\pi\varrho_2\theta_{12}(z) + 2\pi\varrho_2\theta_{12}(z + \alpha) - 2\pi\varrho_1\theta_1(z + \alpha). $$

Hence:

$$ 2e_1 = 2A\varrho_1\{{}_1\chi_\infty - 4\pi\varrho_1\theta_1(0)\} + 4\pi\varrho_1^2\int_0^A \theta_1(z)dz - 4\pi\varrho_1\varrho_2\int_0^A \theta_{12}(z)\,dz $$

$$ + 4\pi\varrho_1\varrho_2\int_0^A \theta_{12}(z + \alpha)dz - 4\pi\varrho_1^2\int_0^A \theta_1(z + \alpha)dz $$

$$ = 2A\varrho_1\{{}_1\chi_\infty - 4\pi\varrho_1\theta_1(0)\} + 4\pi\varrho_1^2\int_0^\alpha \theta_1(z)dz - 4\pi\varrho_1\beta_2\int_0^\alpha \theta_{12}(z)dz, $$

since $\int_0^A \theta(z + \alpha)\,dz = \int_\alpha^{A+\alpha} \theta(z)dz = \int_\alpha^A \theta(z)dz$ practically.

Considering therefore a cylinder of height $2A + \alpha$ and section s cutting through the film (see Fig. 3), and denoting by $\varDelta E$ the terms contributed by the matter contained therein to the expression for $2E$, we have:

$$ \varDelta E = 2\varrho_1\{{}_1\chi_\infty - 4\pi\varrho_1\theta_1(0)\}V_1 + \varrho_2\{{}_2\chi_\infty - 4\pi\varrho_2\theta_2(0)\}V_2 + 2\pi\left\{\varrho_1^2\int_0^\alpha \theta_1(z)dz - 2\varrho_1\varrho_2\int_0^\alpha \theta_{12}(z)dz + \varrho_2^2\int_0^\alpha \theta_2(z)dz\right\}s', $$

where s' now denotes, not the section of the cylinder, but twice the section, i. e. the total amount of interface in the volume of matter considered. Hence the coefficient of the surface-term in the expression for E, the total potential energy of the system, is given by the equation:

$$ \tau = \pi\left\{\varrho_1^2\int_0^\alpha \theta_1(z)dz - 2\varrho_1\varrho_2\int_0^\alpha \theta_{12}(z)dz + \varrho_2^2\int_0^\alpha \theta_2(z)dz\right\}. $$

As shown previously, for equilibrium $\tau - \alpha\dfrac{d\tau}{d\alpha} = 0$, or:

$$\varrho_1^2\left\{\int_0^\alpha \theta_1(z)dz - \alpha\,\theta_1(\alpha)\right\} - 2\varrho_1\varrho_2\left\{\int_0^\alpha \theta_{12}(z)dz - \alpha\theta_{12}(\alpha)\right\}$$
$$+\,\varrho_2^2\left\{\int_0^\alpha \theta_2(z)dz - \alpha\theta_2(\alpha)\right\} = 0.$$

On integrating by parts this equation reduces to:

$$\varrho_1^2\int_0^\alpha \psi_1(z)z\,dz - 2\,\varrho_1\varrho_2\int_0^\alpha \psi_{12}(z)z\,dz + \varrho_2^2\int_0^\alpha \psi_2(z)z\,dz = 0$$

which is an equation determining α, the critical thickness of the film. For a physically possible case this equation must give a finite positive value for α and the quadratic form:

$$\varrho_1^2\psi_1(\alpha) - 2\,\varrho_1\varrho_2\psi_{12}(\alpha) + \varrho_2^2\psi_2(\alpha)$$

must be negative.

Case of an Exponential Law of Force.

In order to examine under what conditions the equation obtained in the preceding section leads to a positive value for α it is necessary to assume some particular form for the function $\varphi(z)$. For this purpose the exponential form, $\varphi(z) = ke^{-\beta z}$, suggested by Lord Rayleigh[1]), is specially suitable as it admits of simple physical interpretation and by its aid the integrals involved in the equation for α can be readily evaluated in closed form. From the law of force $F = kmm'e^{-\beta z}$ it follows that the range of the forces is mathematically infinite but practically of the order $\frac{1}{\varrho}\cdot$ Thus if $\beta = 10^4$, then the force will have fallen to about a third of its value at a distance of one thousandth of a millimetre, and to about one fifty thousandth of its value at one hundredth of a millimetre, i. e. the range of the force is of the order of 10^{-4} cm.

Assuming the above form for $\varphi(z)$ it is easily shown by partial integration that:

$$\Pi(z) = \frac{k}{\beta}e^{-\beta z}$$

$$\psi(z) = \frac{k}{\beta^2}ze^{-\beta z} + \frac{k}{\beta^3}e^{-\beta z}$$

$$\int_0^\alpha \psi(z)z\,dz = -\frac{k\alpha^2}{\beta^3}e^{-\beta\alpha} + \frac{3k}{\beta^3}\left(\frac{1}{\beta^2} - \frac{\alpha e^{-\beta\alpha}}{\beta} - \frac{e^{-\beta\alpha}}{\beta^2}\right)$$
$$= \frac{3k}{\beta^5} - \frac{k}{\beta^5}(\alpha^2\beta^2 + 3\alpha\beta + 3)\,e^{-\beta\alpha}.$$

---

1) Loc. cit.

Thus $\int_0^\infty \psi(z) z\, dz = \frac{3k}{\beta^5}$, so that the constant interfacial tension in the case of matter in bulk is given by the equation:

$$\tau = 3\pi \left\{ \frac{k_1 \varrho_1^2}{\beta_1^5} - \frac{2k_{12}\varrho_1\varrho_2}{\beta_{12}^5} + \frac{k_2\varrho_2^2}{\beta_2^5} \right\}.$$

For very small values of α it is easily shown by expanding the expression obtained above for $\int_0^\alpha \psi(z) z\, dz$ and taking into account only the first and second powers of the small quantity $\beta\alpha$ that in this case $\int_0^\alpha \psi(z) z\, dz = \frac{k\alpha^2}{2\beta^3}$.

We have therefore the following results:

1. α very great[1]); $F(\alpha) = 3\pi \left\{ \frac{k_1 \varrho_1^2}{\beta_1^5} - \frac{2k_{12}\varrho_1\varrho_2}{\beta_{12}^5} + \frac{k_2\varrho_2^2}{\beta_2^5} \right\}$;

2. α very small[1]); $F(\alpha) = \pi\alpha^2 \left\{ \frac{k_1 \varrho_1^2}{\beta_1^3} - \frac{2k_{12}\varrho_1\varrho_2}{\beta_{12}^3} + \frac{k_2\varrho_2^2}{\beta_2^3} \right\}$;

3. $\frac{dE}{d\alpha} = -\frac{k}{\alpha^2} F(\alpha)$.

Sufficient conditions for a minimum value of E corresponding to a finite positive value of α are therefore:

$$\frac{k_1 \varrho_1^2}{\beta_1^5} - \frac{2k_{12}\varrho_1\varrho_2}{\beta_{12}^5} + \frac{k_2\varrho_2^2}{\beta_2^5} < 0 \qquad (1)$$

$$\frac{k_1 \varrho_1^2}{\beta_1^3} - \frac{2k_{12}\varrho_1\beta_2}{\beta_{12}^3} + \frac{k_2\varrho_2^2}{\beta_2^3} > 0. \qquad (2)$$

The value of α corresponding to stable equilibrium is then given by the equation:

$$\left.\begin{aligned} &\varrho_1^2\left[\frac{3k_1}{\beta_1^5} - \frac{k_1}{\beta_1^5}(\alpha^2\beta_1^2 + 3\alpha\beta_1 + 3)e^{-\beta_1\alpha}\right] \\ &- 2\varrho_1\varrho_2\left[\frac{3k_{12}}{\beta_{12}^5} - \frac{k_{12}}{\beta_{12}^5}(\alpha^2\beta_{12}^2 + 3\alpha\beta_{12} + 3)e^{-\beta_{12}\alpha}\right] \\ &+ \varrho_2^2\left[\frac{3k_2}{\beta_2^5} - \frac{k_2}{\beta_2^5}(\alpha^2\beta_2^2 + 3\alpha\beta_2 + 3)e^{-\beta_2\alpha}\right] = 0. \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

It is readily shown that the possibility of a finite positive solution of the problem depends essentially on differences in the specific constants β_1, β_{12} and β_2, i. e. on different ranges of the attractive

[1]) The terms „very great" and „very small" mean very great and very small in comparison with the ranges of the attractive forces.

forces, for if we put $\beta_1 = \beta_{12} = \beta_2$ the conditions (1) and (2) cannot be satisfied.

The general condition:

$$\varrho_1^2\psi_1(\alpha) - 2\varrho_1\varrho_2\psi_{12}(\alpha) + \varrho_2^2\psi_2(\alpha) < 0,$$

becomes with the present law of force:

$$\frac{k_1\varrho_1^2 e^{-\beta_1\alpha}}{\beta_1^3}(1+\beta_1\alpha) - \frac{2k_{12}\varrho_1\varrho_2 e^{-\beta_{12}\alpha}}{\beta_{12}^3}(1+\beta_{12}\alpha) + \frac{k_2\varrho_2^2 e^{-\beta_2\alpha}}{\beta_2^3}(1+\beta_2\alpha) < 0.$$

This condition can still be satisfied even if $\beta_1 = \beta_{12} = \beta_2$ for it reduces then to $k_1\varrho_1^2 - 2k_{12}\varrho_1\varrho_2 + k_2\varrho_2^2 < 0$.

It is obvious however that the solution in this case corresponds to $\alpha = 0$ for equation (3) now reduces to:

$$(3 + 3\alpha\beta + \alpha^2\beta^2)e^{-\beta\alpha} = 3,$$

which can only be satisfied by $\alpha = 0$ (excluding of course negative or imaginary solutions).

That the possibility of the state of equilibrium under discussion is essentially dependent on differences in the practical ranges of the various attractive forces involved was shown from elementary geometrical considerations in a previous paper[1]).

Illustrative Numerical Solution.

It has been shown in the preceding section that a finite positive solution of the problem is only possible under certain conditions. The inequalities (1) and (2) provide that $\frac{dE}{d\alpha}$ will be positive for values of α which are great, negative for values of α which are small in comparison with the „ranges" of the forces. Although the conditions (1) and (2) are not the most general conditions, they are nevertheless sufficient to assure us of the existence of a minimum of E lying between the limits indicated. The subject may be further illustrated by the numerical solution of a particular case in which the characteristic constants are chosen so as to satisfy (1) and (2).

These conditions may be written in the form:

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_2}\frac{k_1}{k_{12}}\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_{12}}\right)^5 + \frac{\varrho_2}{\varrho_1}\frac{k_2}{k_{12}}\left(\frac{\gamma_2}{\gamma_{12}}\right)^5 < 2 \qquad (1a)$$

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_2}\frac{k_1}{k_{12}}\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_{12}}\right)^3 + \frac{\varrho_2}{\varrho_1}\frac{k_2}{k_{12}}\left(\frac{\gamma_2}{\gamma_{12}}\right)^3 > 2 \qquad (2a)$$

---

[1]) Diese Zeitschr. **37**, 735 (1901).

where: $$\gamma_1 = \frac{1}{\beta_1},\ \gamma_{12} = \frac{1}{\beta_{12}},\ \gamma_2 = \frac{1}{\beta_2};$$

γ_1, γ_{12}, and γ_2 may be termed the ranges of the attractive forces.

Suppose now that γ_2 is so much smaller than γ_{12} that the third and fifth powers of $\frac{\gamma_2}{\gamma_{12}}$ are small quantities. If we further suppose that $\frac{k_2}{k_{12}}$ is not very large, then the second term of each of the lefthand members of (1a) and (2a) may be neglected. For this purpose it is sufficient to put $\frac{\gamma_1}{\gamma_{12}} = 0{\cdot}1$, $\frac{k_2}{k_{12}} = 0{\cdot}1$. We have now the conditions:

$$\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_{12}}\right)^3 > 2\,\frac{\varrho_2}{\varrho_1}\,\frac{k_{12}}{k_1} > \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_{12}}\right)^5.$$

Hence we must have $\gamma_1 < \gamma_{12}$ and $\frac{\varrho_2}{\varrho_1}\frac{k_{12}}{k_1} < \frac{1}{2}$.

Put $\varrho_2 = 2$, $\varrho_1 = 1$. Then $k_{12} < \frac{1}{4} k_1$. Putting $k_{12} = \frac{1}{10} k_1$ we have $2\,\frac{\varrho_2}{\varrho_1}\frac{k_{12}}{k_1} = 0{\cdot}4$, and from this it follows that:

$$0{\cdot}833 > \frac{\gamma_1}{\gamma_{12}} > 0{\cdot}737$$

which condition we may satisfy by putting $\frac{\gamma_1}{\gamma_{12}} = 0{\cdot}78$.

It remains now to find what value of α satisfies the equation:

$$\left(\frac{\varrho_1}{\varrho_2}\right)\left(\frac{k_1}{k_{12}}\right)\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_{12}}\right)^5 [3-(\alpha^2\beta_1^2+3\alpha\beta_1+3)e^{-\beta_1\alpha}]$$
$$+\left(\frac{\varrho_2}{\varrho_1}\right)\left(\frac{k_2}{k_{12}}\right)\left(\frac{\gamma_2}{\gamma_{12}}\right)^5 [3-(\alpha^2\beta_2^2+3\alpha\beta_2+3)e^{-\beta_2\alpha}]$$
$$-2[3-(\alpha^2\beta_{12}^2+3\alpha\beta_{12}+3)e^{-\beta_{12}\alpha}] = 0; \qquad (3a)$$

where: $\frac{k_1}{k_{12}} = 10$, $\frac{\gamma_1}{\gamma_{12}} = \frac{\beta_{12}}{\beta_1} = 0{\cdot}78$, $\frac{\varrho_2}{\varrho_1} = 2$, $\frac{k_2}{k_{12}} = 0{\cdot}1$,

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_{12}} = \frac{\beta_{12}}{\beta_2} = 0{\cdot}1.$$

To do this we must first fix a suitable value for one of the three quantities β_1, β_{12}, and β_2. Instead of choosing any one of the numerous estimates of the range of capillary forces, we may proceed as follows. Suppose the phase (1) to be water. Taking the surface-tension of water as 75 C. G. S. units, and neglecting the vapour phase, we have $\frac{3\pi k_1}{\beta_1^5} = 75$ or $\frac{k_1}{\beta_1^5} = \frac{25}{\pi}$; again, taking the latent heat of 1 g of water as $600.42.10^6$ C. G. S. units and equating this to the work of

disaggregation of 1 g of water against the attraction of its mass-elements[1]), we have:

$$\text{Work of disaggregation} = 2\pi\varrho_1^2 \int_0^\infty \psi(z)\,dz = 2\pi\varrho_1^2 \frac{2k_1}{\beta_1^3} = \frac{4\pi k_1}{\beta_1^3}$$

and therefore:
$$\frac{k_1}{\beta_1^3} = \frac{600.42.10^6}{4\pi}.$$

Hence $\beta_1 = 15874{\cdot}5$ and therefore $\beta_{12} = 12382$ and $\beta_2 = 158745$. By trial we now find:

$\alpha = 10^{-5}$: lefthand member of (3a) $= +0{\cdot}0058$
$\alpha = 10^{-4}$: „ „ „ „ $= -0{\cdot}4338$.

The value of α corresponding to stable equilibrium lies therefore between 10^{-4} cm and 10^{-5} cm, being very near the latter number, i. e. the thickness of the film is of the order of a wave-length of light.

Case of Small Spheres.

In the preceding sections we have dealt with the equilibrium of thin films of one phase of matter distributed throughout the mass of another phase, the interfacial tension being supposed negative between the phases in bulk. Another, perhaps more natural, but mathematically more complicated case is that of a distribution of small spheres. A brief reference to it here must suffice. Suppose that we have n equal spherules immersed in another phase, and that we consider variations in which the number of these equal spherules changes, the total volume of each phase remaining constant. Imagine a series of equal spheres described round these spherules, such that their radii are very great compared with the radii of the spherules, which latter we suppose comparable with the ranges of the attractive forces. We may regard the radii of these spheres as constant during the variations of the system. The potential energy of the matter contained within each of these spheres will be a function of the radius of the sphere, the radius α of the spherule, and the characteristic constants. We may denote this function by $\varphi(\alpha)$, since α is the only variable.

We obtain then for the total potential energy E of the system the equation:

$$E = n\varphi(\alpha) - n\varphi(0) + k.$$

Supposing n to become $n+1$, we have:

$$E + \delta E = (n+1)\,\varphi(\alpha - \delta\alpha) - (n+1)\,\varphi(0) + k.$$

[1]) Dupré: cf. Lord Rayleigh, loc. cit.

If n is very large, δa will be very small, and we can therefore write:

$$E + \delta E = (n+1)\{\varphi(a) - \varphi'(a)\delta a\} - (n+1)\varphi(0) + k,$$

whence: $\delta E = \varphi(a) - (n+1)\varphi'(a)\delta a - \varphi(0)$.

Since na^3 is constant: $\delta a = \frac{a}{3n}$, hence:

$$\delta E = \varphi(a) - \frac{n+1}{n} \cdot \frac{a}{3}\varphi'(a) - \varphi(0) = \varphi(a) - \frac{a}{3}\varphi'(a) - \varphi(0)$$

since n is very large.

In the neighbourhood of the minimum δE will approximate to zero so that we obtain:

$$\varphi(a) - \frac{a}{3}\varphi'(a) - \varphi(0) = 0$$

as the equation determining (approximately) the size of the spherules which will be in equilibrium.

The solution of the problem reduces itself therefore to a determination of the function $\varphi(a)$.

Relation to Colloidal Solutions.

Assuming the validity of the conclusions arrived at in the preceding sections, it is interesting to consider what would be the behaviour of matter under these conditions. This point has been dealt with in a previous paper[1]), but it may be useful to briefly refer to it here. If one phase were produced in the other by chemical means, the small particles or films would at first behave normally and tend to increase in dimensions by coalescence. This process would however cease as soon as a certain critical grain was reached. Conversely if one phase was brought in bulk into contact with the other, increase of interface would at once occur in so far as it was not prevented or retarded by viscous resistances. This increase of interface would probably be brought about by a complicated „puckering or replication“ of the common surface resulting in the production in the first instance of an interlacing network of filaments and films, and perhaps in the production of isolated particles. This process would in its turn cease as soon as the same critical grain had been reached. It will be noted that the conditions obtained in the course of this paper are symmetrical with respect to the characteristic constants of both phases. Hence if phase (2) can remain distributed throughout (1) in the manner here indi-

[1]) Diese Zeitschr. **37**, 735 (1901).

cated so also can (1) in (2). If we suppose that (2) is highly viscous and (1) highly mobile, these two heterogeneous systems, one of which may be regarded as the „inversion" of the other, will differ very characteristically. The system in which (2) is distributed throughout (1) will partake of the fluidity of (1), whilst the inverse system will possess the viscosity of (2). These two states bear a somewhat striking resemblance to colloidal solutions and colloidal jellies, especially when we consider that the researches of Bütschli and van Bemmelen have conclusively demonstrated the honeycomb or open network structure of colloidal jellies and of „solid" colloids in general.

The phenomena of pseudo-solution exhibited by a typical inorganic colloid such as arsenic sulphide or an organic one such as Congo Red bear a very considerable resemblance to the processes of increase of interface discussed above.

No recourse to the favourite hypothesis of large molecules can *per se* explain cases such as these, for there is no evidence to show that these substances are polymerised in any way. In fact if it be assumed that the process of solution in these cases is qualitatively the same as in the case of crystalline salts, then it has got to be explained why the „solution-aggregates"[1]) are so enormously greater than the chemical formula-units in these particular cases.

It cannot of course be denied that this explanation may be forthcoming in course of time. All that can be said about the ordinary solution of crystalline substances is that these bodies are disintegrated by solvents in such a manner that the „solution-units" are of the same order of complexity[2]). It is then a more or less plausible hypothesis to assume that in the case of colloids the process of solution is essentially due to the same causes, but that, for some hitherto unexplained reason, the „solution-units" are of an entirely different order of complexity. The gradations observed by Krafft in the case of the soaps and amine salts, and those observed in the case of proteid substances and their disintegration products lend colour to this view of the matter. There are many facts however which cannot be reconciled with it e. g. the non-existence of saturated solutions of colloids, the instability of their solutions and in particular their precipitation by electrolytes. If the process of colloidal solution is qualitatively the same as that of the ordinary solution of crystalline substances, differing only in the degree

[1]) Moore and Parker, Amer. Journ. of Phys. **7**, 261 (1902).

[2]) The tacit assumption is here made that the solution of a crystalline substance is in reality heterogeneous.

of „aggregation" of the „solution-units" produced, why does it not cease when a definite state of saturation-equilibrium is attained? That is a question which no one has answered, and until it is answered, it appears much more conducive to progress to assume a qualitative difference founded on a safe thermodynamical criterion than to trust to hypothetical assumptions. For the conception of solution-units in the case of ordinary solutions involves the hypothesis of heterogeneity where nothing but homogeneity can be demonstrated.

Assuming then a qualitative difference, it is necessary to inquire by what process the demonstrably heterogeneous media known as colloidal solutions are produced and maintained. The main object of this paper has been to search for a clue to this problem in the classical theory of capillarity. It is perhaps not unnecessary to point out that this theory has nothing whatever to do with the hypothetical assumption of molecular forces. In its essential elements the classical theory of capillarity is every whit as well-founded as the theory of gravitation. Just as the potential energy of a large mass of matter is a function of its position with respect to other large masses, so is the potential energy of any minute portion of one of these masses a function of its position in the mass. Retaining the main ideas of the theory of Laplace and Gauss we have only to substitute the free energy function for the potential energy function of the older theory to obtain, as van der Waals[1]) has done, a complete thermodynamical theory of capillary phenomena. It is therefore a legitimate step to endeavour to find in this theory some key to the explanation of the process of colloidal solution. Whether the key is to be found therein is a different matter.

In conclusion I desire to express my sincere thanks to Professor Joseph Larmor F. R. S. for very valuable advice during the writing of the present paper. For the idea of negative interfacial „tension" and its possible connexion with the problems presented by fine-grained heterogeneous systems I am indebted to Professor J. H. van 't Hoff, who first mentioned it to me in 1897. It would be a source of great pleasure to me should I have succeeded in showing that this novel and original idea is not at variance with the concepts of the classical theory of capillarity.

[1]) Loc. cit.

Royal College of Science, Dublin, July 1903.

Elektrolyse mit Wechselstrom.

Von

M. Le Blanc und K. Schick[1]).

(Mitteilung aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

I. Einleitung.

Im Jahre 1898 erschien ein Patent von Richards und Roepper (D. R.-P. Nr. 105007), in dem ein Verfahren zur Darstellung schwer löslicher Verbindungen mit Hilfe von Wechselstrom beschrieben wird. Als Beispiel führen sie die Herstellung von Kadmiumsulfid an: Zwischen zwei Kadmiumelektroden, die in eine 10%ige Lösung von Natriumthiosulfat tauchen, wird Wechselstrom durchgeleitet; bei dem einen Stromstoss soll dann an der einen Elektrode *CdS* entstehen, während an der andern Wasserstoff entweicht, bei dem entgegengesetzten Stromstoss soll nun an der letztern Elektrode *CdS* entstehen, während der an der erstern entweichende Wasserstoff, ohne zu reduzieren, die Lösung des vorher gebildeten *CdS* von der Elektrode mechanisch bewirken soll. Das Verfahren bezweckt, eine gute Ausbeute an der betreffenden schwer löslichen Verbindung zu erhalten, bei gleichmässiger Abnutzung und völligem Blankbleiben beider Elektroden. Über die Abhängigkeit der Ausbeute von der Schnelligkeit des Wechsels findet sich keine Angabe.

Auf einen Zweifel hin, den H. Danneel[2]) bei der Besprechung des Patentes aussprach, ob nämlich speziell *CdS* in dem angeführten Beispiel in guter Ausbeute erhalten werden könnte, hielt J. W. Richards[3]) obige Behauptung, allerdings ohne Beweise, aufrecht.

Vom theoretischen Standpunkt aus bot die Angelegenheit insofern grosses Interesse, als hier vielleicht die Möglichkeit vorlag, etwas über die Schnelligkeit zu erfahren, mit der ein Ion in eine schwer lösliche Verbindung eintritt. Wenn bei einer bestimmten Wechselzahl quantitativ Bildung von z. B. *CdS* erfolgte, so müsste man dies so deuten,

---

[1]) Die quantitativen Versuche sind von K. Schick ausgeführt worden.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 275 (1899).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 340 (1899).

dass die Geschwindigkeit, mit der die bei einem Stromstoss in Lösung gesandten $Cd^{\cdot\cdot}$ in die Schwefelverbindung eingetreten sind, so gross ist, dass der Gegenstromstoss praktisch keine mehr vorfindet und nur Wasserstoff abscheiden kann. Erhöht man dann die Wechselzahl, so verkleinert man die zur Reaktion zur Verfügung stehende Zeit, und es war zu hoffen, dass man dann eine prozentual geringere Menge an festem CdS bekommen würde, indem nun ein immer grösser werdender Anteil der durch den einen Stromstoss in Lösung gesandten $Cd^{\cdot\cdot}$ nicht mehr zur Reaktion gelangen und somit der reduzierenden Wirkung des Gegenstromstosses unterliegen würde.

II. Versuchsanordnung.

Um die zur Lösung des Problems nötige Ermittlung der Ausbeute an CdS bei verschieden schnellem Wechsel vornehmen zu können, musste erst eine Apparatur für die Herstellung von Wechselstrom geschaffen werden. Für vorliegenden Zweck war es wohl am geeignetsten, letztern aus Gleichstrom von mässiger Spannung (gew. 10 Volt) mittels eines rotierenden Kommutators zu erzeugen, über dessen Herund Aufstellung[1]) im folgenden einige Angaben gemacht seien.

Ein dickes Eichenbrett, das auf dem Arbeitstisch mit kräftigen Schrauben befestigt war, trug die massiven Lagerböcke aus Messing. In den gut geölten Lagern spielte die 6 mm starke und 20 cm lange Stahlwelle, auf welche der Kommutator und das dreistufige Antriebrad gekuppelt waren. Der Kern des Kommutators bestand aus trockenem Lindenholz, und zwar ging zur Vermeidung von Verziehungen die Welle durch die Mitte der Jahresringe. Auf den Kern wurden warm die Metallringe (Schleif- und Lamellenringe) aufgezogen, um nach einem ersten Abdrehen mit einer Teilmaschine in genau 16 Teile geteilt zu werden. Nachdem in geeigneter Weise verschraubt und verlötet war, wurden die zur Teilung in Lamellen bestimmten Ringe mit einer 1·5 mm-Säge in den Teillinien durchgefrässt, worauf die Fugen mit Glimmer ausgelegt wurden. Der so hergestellte Kommutator hat sich im Verlauf eines halben Jahres nicht verzogen.

In nebenstehender Figur 1 sind die Bürstenhalter nicht angegeben, und die Lage der Bürsten ist nur angedeutet. Letztere wurden durch starke Stahlfedern an die Ringe angepresst; sie bestanden aus gewebtem Kupferdraht und mussten an der Auflagefläche abgekantet

[1]) Den Kommutator hat Herr **Schick** in der Laboratoriumswerkstätte unter Beihilfe des Institutsmechanikers gebaut.

sein, damit zur Vermeidung von Kurzschlüssen stets eine scharfe Schneide auf der Lamellenfläche auflag. Ferner wurde darauf geachtet, dass die Auflagekanten der Lamellenbürsten stets in einer Linie

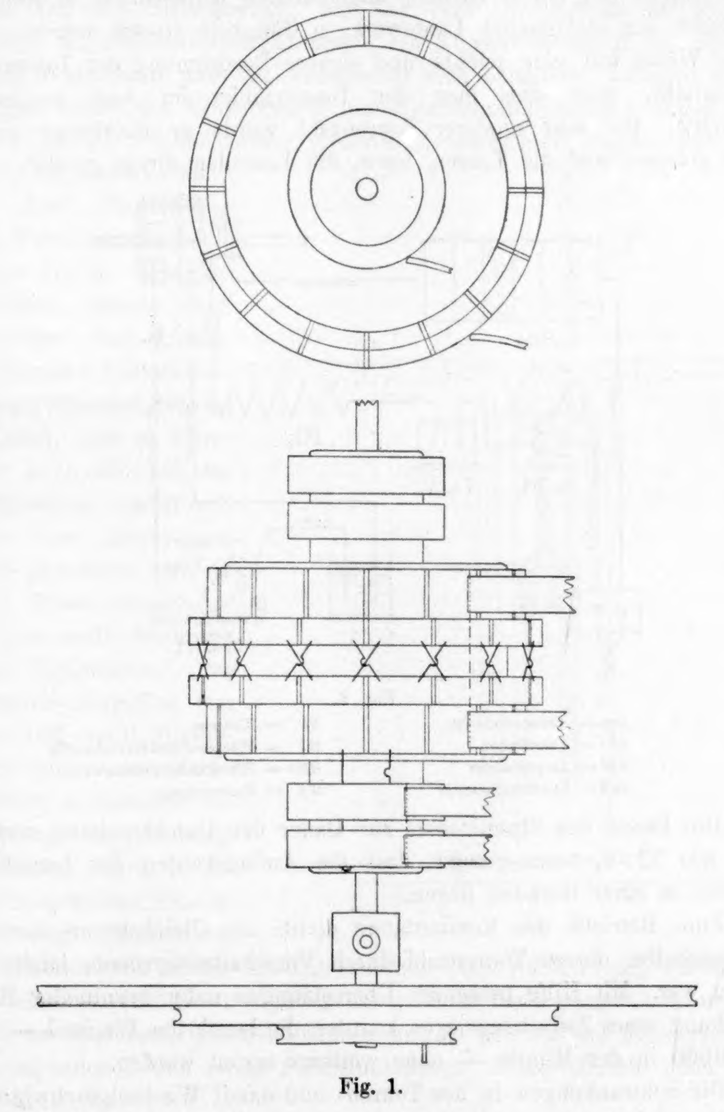


Fig. 1.

lagen, damit das Verhältnis zwischen Stromstoss und Unterbrechung konstant blieb. Die obern beiden Schleifringe waren für die nachstehenden Messungen überflüssig.

Die an dem einen Wellenende aufgekuppelte Stufenscheibe nahm mittels eines Messingstiftes den auf einem Messingtischchen befestigten Tourenzähler mit. Der Zeiger des letztern kam nach je 100 Touren mit einem darüber angebrachten Kupferdraht in Kontakt, wodurch ein elektrisches Läutewerk in Tätigkeit gesetzt wurde. Auf diese Weise war eine leichte und sichere Bestimmung der Tourenzahl ermöglicht, ohne dass man den Tourenzähler im Auge zu halten brauchte. Bei sehr niederer Tourenzahl wurde er überhaupt ausser acht gelassen und die Touren, bezw. die Lamellen direkt gezählt.

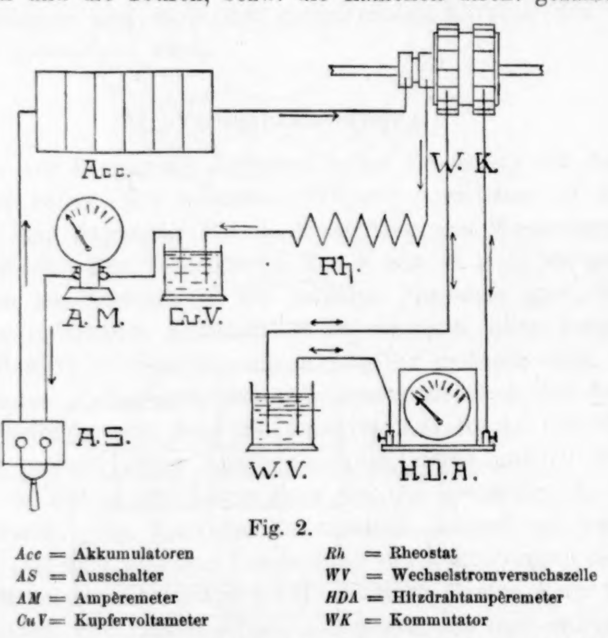


Fig. 2.

Acc = Akkumulatoren
AS = Ausschalter
AM = Ampèremeter
CuV = Kupfervoltameter
Rh = Rheostat
WV = Wechselstromversuchszelle
HDA = Hitzdrahtampèremeter
WK = Kommutator

Die Dauer des Stromstosses zur Dauer der Unterbrechung verhält sich wie 22 : 3, vorausgesetzt, dass die Auflagekanten der Lamellenbürsten in einer Geraden liegen.

Zum Betriebe des Kommutators diente ein Gleichstrommotor mit Stufenscheibe, dessen Tourenzahl durch Vorschaltwiderstände leicht zu regeln war. Mit Hilfe passender Übersetzungen unter eventueller Heranziehung eines Zwischengeleges konnten die begehrten Wechsel — bis ca. 40000 in der Minute — ohne weiteres erzielt werden.

Die Schwankungen in der Touren- und damit Wechselgeschwindigkeit waren während der Dauer eines Versuches (gewöhnlich 15 Minuten) sehr gering, wie wir uns durch besondere Versuche mit verschiedener Wechselgeschwindigkeit überzeugten; die Abweichungen vom Mittel-

wert erreichten meistens nicht 1% (nur bei einem Versuche wurden 3% gefunden).

In Bezug auf die weitere Versuchsanordnung sei erwähnt, dass in dem Teil des Stromkreises, der nur vom Gleichstrom durchflossen wurde, ein Gleichstromampèremeter, ein Kupfervoltameter, ein regulierbarer Widerstand und ein Ausschalter sich befanden, während in den andern ausser der Versuchszelle ein Hitzdrahtampèremeter eingeschaltet war (Fig. 2). Beide vorher geeichte Ampèremeter zeigten stets dieselbe Stromstärke an.

Die Einrichtung der Versuchszelle selbst zeigt Fig. 3. Wie ersichtlich, konnte nach Belieben bei Luftabschluss durch einen Gasstrom (Wasserstoffstrom) gerührt, oder es konnten auch die bei der Elektrolyse entwickelten Gase aufgefangen und gemessen werden. Ein Thermometer gestattete die Beobachtung der Temperatur. Das Elektrolysiergefäss war mit 100 ccm[1]) Flüssigkeit gerade zur Hälfte gefüllt, so dass eine Benetzung der Messingklemmen durch in die Höhe spritzende Flüssigkeit ausgeschlossen war.

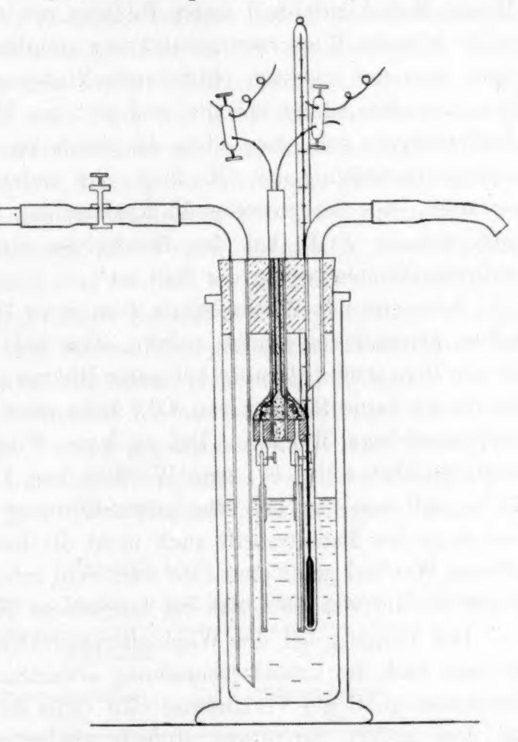


Fig. 3.

Die Elektroden hatten die Dimensionen $10 \times 1{\cdot}6 \times 0{\cdot}1$ cm, waren 1 cm voneinander entfernt und hatten zur genauen Festlegung der Stromdichte auf der Rückseite, an den Rändern und an den aus der Flüssigkeit hervorragenden Teilen einen Paraffinüberzug. Dieser konnte nach jedem

[1]) In einigen Fällen, bei denen das Flüssigkeitsvolumen etwas gering erschien, wurde mit einem 250 ccm enthaltenden Gefäss gearbeitet; doch waren die Unterschiede unerheblich.

Versuch leicht durch Abspülen mit heissem Wasser und mit Alkohol sowie viertelstündiges Stehen in (nahezu) wasserfreiem Äther beseitigt werden.

III. Darstellung schwer löslicher Verbindungen.

Gleichstromversuche mit Kadmiumelektroden in 2-norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung bei 4·6 Ampère pro qdm Stromdichte ergaben zunächst, dass sich anodisch die der hindurchgeschickten Elektrizitätsmenge äquivalente Menge Metall auflöste[1]) unter Bildung von CdS, während an der Kathode lebhafte Wasserstoffentwicklung sichtbar war. Aus der Beobachtund, dass der anodisch entstehende Niederschlag während der Elektrolyse von der Anode abrollte und sich im Elektrolyten verteilte, kann man übrigens schliessen, dass das Ausfallen des CdS nicht momentan auf die Entstehung der $Cd^{\cdot\cdot}$ folgt; im andern Falle müsste man wohl erwarten, dass der entstehende Niederschlag fest an der Elektrode haftete, wie es z. B. bei der Elektrolyse einer Natriumchromatlösung zwischen Bleielektroden der Fall ist[2]).

Versuche mit Wechselstrom (von etwa 15 Minuten Dauer) bei derselben Stromdichte zeigten sodann, dass bei einem Wechsel von 1000 in der Minute und darüber bei guter Rührung mit Wasserstoff praktisch überhaupt keine Bildung von CdS mehr stattfand (siehe Kurve in Fig. 4 und zugehörige Tabelle). Bei niederm Wechsel stieg die Ausbeute, erreichte aber selbst bei dem Wechsel von 1 in der Minute nur etwa 77 % und dies nur bei sehr guter Rührung (ohne Rührung c. 64 %), wovon in der Patentschrift auch nicht die Rede ist. Die Farbe des bei höherm Wechsel gebildeten CdS war, wohl infolge seines feinern Kornes, heller als die von CdS, das bei langsamem Wechsel entstanden war.

Der Vorgang bei der Wechselstromelektrolyse ist also ganz anders, als man nach der Patentbeschreibung erwarten sollte. Die bei dem einen Stromstoss gebildete Verbindung CdS (falls sie überhaupt entsteht) wird bei dem andern Stromstoss einfach wieder zersetzt, und Wasserstoffentwicklung ist deswegen bei den höhern Wechseln, wo die Ausbeute an CdS praktisch gleich Null geworden ist, überhaupt nicht mehr sichtbar. Damit stimmt auch überein, dass eine mit festem, frisch entstandenem CdS bedeckte Kadmiumkathode bei der Gleichstromelektro-

---

[1]) Das Kadmium war von Merck bezogen und wurde auch häufig zur Herstellung von Kadmium-Normalelementen benutzt, die die vorgeschriebene E. K. zeigten. Dieser Umstand, sowie der soeben angeführte Versuch beweisen die genügende Reinheit des Metalls.

[2]) Siehe Le Blanc und Bindschedler, Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 255 (1902).

lyse mit gleicher Stromdichte zuerst keine Wasserstoffentwicklung zeigte, und diese erst auftrat, nachdem alles *CdS* verschwunden, und die Elektrode blank geworden war. Die Neubildungsgeschwindigkeit der $Cd^{\cdot\cdot}$ aus *CdS* ist darnach sehr gross, und man kann gar nicht unterscheiden, ob, bezw. wann *CdS* gebildet wird, und wann nicht.

Dass man bei niedern Wechseln eine gewisse Ausbeute an *CdS* bekommt, ist nur dem Umstande zu danken, dass das in Lösung gegangene Kadmium vor oder nach der Bildung von *CdS* durch Diffusion oder Rührung von der Elektrode entfernt und so dem Zersetzungsbereich entzogen wird. Den besten Beweis für die Richtigkeit dieser Behauptung liefert ausser dem schon betonten Einfluss der Rührung ein Versuch, bei dem wir eine Zelle mit zwei Kadmiumelektroden in 2-norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung und eine Zelle mit zwei Kadmiumelektroden in 2-norm. angesäuerter $NaC_2H_3O_2$-Lösung hinter einander geschaltet hatten. In letzterer Lösung löste sich das Kadmium bei Gleichstrom, wie wir durch einen besondern Versuch nachwiesen, quantitativ ohne Bildung einer unlöslichen Verbindung auf, während an der Kathode während der Versuchsdauer nur wenige Prozente Kadmium niedergeschlagen wurden. Schickte man nun durch jene beiden Lösungen nacheinander Strom von verschiedener Wechselzahl bei annähernd gleichstarker Rührung und bestimmte jeweils für eine bestimmte Wechselzahl die Menge des in den Niederschlag, bezw. in die Lösung gegangenen Kadmiums, so ergaben sich in beiden Fällen ganz analoge Verhältnisse (vergl. die Tabellen und die Kurven in Fig. 4). Über 1000 Wechsel ganz geringer Verlust der

Tabelle 1.

Elektrolyt 2-norm. $NaC_2H_3O_2$. Dichte = 4·61 Amp./qdm. Dauer 15 Minuten.

Wechselzahl pro Minute	Kadmium		Zink
	Elektrodenverlust in %	im Mittel	Elektrodenverlust in %
1	92·9 91·9	92	91·5
5	82·9	83	90
10	60·5 66·4	63	61
66	—	—	34
90	31·8	32	—
140	—	—	17
250	22·6	23	—
512	—	—	10
1060	—	—	7·5
1280	4·5	4·5	—
3550	—	—	3
5800	2·5	2·5	—
6900	2·0	2·0	1·6
9600	1·4	1·4	—

Tabelle 2.
Elektrolyt: 2-norm. $Na_2S_2O_3$. Dichte = 4·61 Amp./qdm. Dauer 15 Minuten.
Kräftige Rührung mit Wasserstoff.

Wechselzahl pro Minute	Kadmium Ausbeute an *CdS* Elektrodenverlust in %	Kadmium im Mittel	Zink Ausbeute an *ZnS* Elektrodenverlust in %	Zink im Mittel	Silber Ausbeute an *AgS* Elektrodenverlust in %	Silber im Mittel
0	100·2 100·7	100	100·5 100·6	100	100·3 100·8	100
1	78·6 77·9 74·6	77	84·4	84	51 67·5	59
5	50·7 47·2 43·1	47	48·5 37·3	43	24·6 18·9	23
10	36·8 40·5	38	46	46	13·2 12·2	13
12	36·4 30·7	34	—	—	—	—
60	23·5 20·8	22	—	—	4·6 4	4
90	15 14·6	15	—	—	3·8	4
100	—	—	24·5	24	—	—
250	11·2 7·9	10	—	—	2·8 2·5	3
1280	1·5 2·5	2	—	—	1·4	1
1500	—	—	2	2	—	—
4800	0·4	0	—	—	0·3	0
6900	0·6	0	1·6	2	—	—
9600	0	0	—	—	—	—
17600	mattiert		mattiert		mattiert	

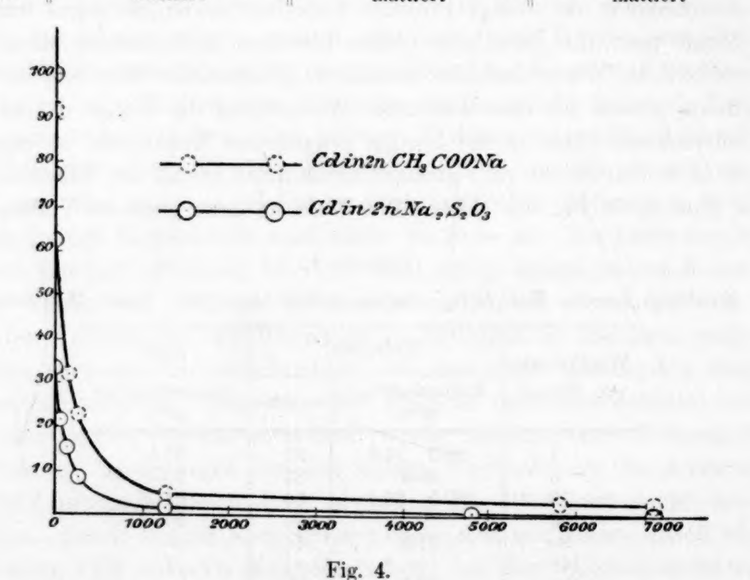


Fig. 4.

Elektroden, der bei langsamem Wechsel zunahm; die Resultate wurden in diesem Gebiet natürlich ziemlich schwankend, weil sekundäre Umstände wie Stärke der Rührung u. s. w. nun eine erhebliche Rolle spielen. Bei einem Wechsel von über 1000 in der Minute ist, wie schon angedeutet, der Einfluss von Rührung und Diffusion fast völlig ausgeschaltet;

die bei dem einen Stromstoss gebildeten $Cd^{\cdot\cdot}$, bezw. die Verbindung CdS können nicht mehr dem Wirkungsbereich der Elektrode entzogen werden, der Gegenstromstoss kommt zu schnell und schlägt das Kadmium wieder als Metall nieder.

Ein Wort ist noch über das Aussehen der Elektroden bei der Wechselstromelektrolyse zu sagen. Die Kadmiumelektroden in der Acetatlösung zeigten bei niederm Wechsel einen sammetartig grünen Überzug von augenscheinlich elektrolytisch niedergeschlagenem Metall, und auch bei Wechseln von 20000 war bei etwas längerer Versuchsdauer ein Mattwerden zu konstatieren. In der Thiosulfatlösung zeigten sie bei Wechseln von etwa 1000 eine prächtig irisierende Schicht (wohl Spuren von CdS), bei 4000 Wechseln waren sie mattiert, und selbst bei 20000 Wechseln war eine Mattierung der vorher glänzenden Oberfläche wahrzunehmen. Bei sehr niedern Wechseln (unter 1000) war die Oberfläche mit einer feinen CdS-Schicht, sowie mit schwammig blättrigem Kadmium bedeckt. Letzteres war für die Analysen unangenehm, da bei der heftigen Bewegung des Elektrolyten sich oft grössere Stückchen von den Elektroden loslösten, was auch beim Abspülen mit heissem Wasser mitunter erfolgte. Sie wurden vorsichtig gesammelt und nach dem Waschen mit den Elektroden vereinigt. Vor jeder neuen Elektrolyse wurde den Elektroden durch kräftiges Abschmirgeln eine frische blanke Oberfläche gegeben.

Versuche mit chemisch reinen Zinkelektroden in $Na_2S_2O_3$-Lösung und in angesäuerter $NaC_2H_3O_2$-Lösung geben ganz analoge Resultate, wie die entsprechenden Versuche mit Kadmiumelektroden; ebenso verhielten sich chemisch reine Silberelektroden in $Na_2S_2O_3$-Lösung (siehe Tabellen und Fig. 4). Bei der Elektrolyse mit Gleichstrom in letzterer Lösung zeigten die Silberelektroden übrigens ein bemerkenswertes Verhalten. Wurde wenig oder garnicht gerührt — bei guter Rührung löste sich das Silber quantitativ auf —, so gingen nur ca. 50% Silber während einer viertelstündigen Elektrolyse in Lösung, gleichzeitig trat fein verteilter Schwefel in der Flüssigkeit auf, und es machte sich Schwefelwasserstoffgeruch geltend. Die Erklärung für diese Erscheinung ist unschwer zu geben: bei schlechter Rührung haftet das Schwefelsilber ganz gut an der Elektrode und erschwert die Bildung neuer $Ag^{\cdot}$, an deren Stelle Schwefel ausgeschieden wird[1]); letzterer gibt aber, soweit er an die Kathode kommt, durch Reduktion Schwefelwasserstoff.

---

[1]) Ein ähnliches Phänomen ist ja z. B. das Auftreten von Bleisuperoxyd an einer Bleielektrode in Schwefelsäure und dergleichen bei gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung. Vergl. auch Just, Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 547 (1903).

IV. Bildung komplexer Verbindungen.

Wie die vorstehenden Versuche zeigen, haben wir mit Hilfe von Wechselstromelektrolysen keinen Aufschluss über die Bildungsgeschwindigkeit schwerlöslicher Niederschläge erlangen können. Theoretisch ist es ja möglich, dass die Bedingungen in einem oder dem andern Fall günstiger liegen als bei den untersuchten; tatsächlich wird es aber schwer halten, einen solchen ausfindig zu machen, hat doch auch das Zinksulfid, die recht schwerlösliche Verbindung eines Metalls mit hohem elektrolytischen Lösungsdruck, versagt, wiewohl die soeben genannten Eigenschaften von vornherein dieses Salz als besonders gutes Prüfungsobjekt hinstellten. Bei passender Anordnung werden uns Wechselstromversuche aber vielleicht über das nicht minder interessante Problem der Geschwindigkeit, mit der Ionen zu einem Komplex zusammentreten, unterrichten können.

Tauchen wir zwei Metallelektroden in eine Lösung, die mit den betreffenden Metallionen eine derartig komplexe Verbindung bildet, dass durch Gleichstromelektrolyse das Metall aus einer solchen Lösung nicht kathodisch abgeschieden werden kann, z. B. Kupfer in Cyankaliumlösung: wie werden sich dann bei Anwendung von Wechselstrom die Verhältnisse gestalten? Bei dem einen Stromstoss werden Kupferionen anodisch in Lösung gehen; werden nun beim Gegenstromstoss die Kupferionen wieder herausgehen oder werden sie in Lösung bleiben? Das wird offenbar davon abhängen, ob die Kupferionen bereits mit der Cyankaliumlösung reagiert haben. Haben sie die komplexe Verbindung gebildet, so kann nur noch Wasserstoff an der Elektrode abgeschieden werden, während das Kupfer in Lösung bleibt.

Nach dieser Überlegung durfte man also erwarten, dass, beim Arbeiten mit gegebener Stromdichte und Cyankaliumkonzentration, unterhalb einer gewissen Wechselzahl das Kupfer nahezu quantitativ in Lösung geht, oberhalb dieser Zahl aber mit steigendem Wechsel die Elektroden immer weniger Kupferverlust aufweisen werden, weil nun nicht alle Kupferionen, die mit dem einen Stromstoss in die Lösung geführt worden sind, mehr Zeit genug haben, mit der Cyankaliumlösung zu reagieren und zum Teil durch den Gegenstoss wieder abgeschieden werden. Allerdings konnte man von vornherein nichts darüber sagen, ob man experimentell in dies letztere Gebiet hereinkommen würde, denn über die Geschwindigkeit der Ionenreaktionen ist uns zur Zeit nichts näheres bekannt, sie sind bisher für uns unmessbar schnell verlaufen.

1. Löslichkeits- und Gleichstromversuche mit Kupfer in Cyankaliumlösungen.

Bevor wir zur Besprechung der Wechselstromelektrolysen übergehen, sei erst über einige Löslichkeitsversuche von Kupfer in Cyankalium sowie über Versuche mit Gleichstrom berichtet.

Da Kupfer sich in Cyankaliumlösung unter Wasserstoffentwicklung auflöst, so konnte diese freiwillige Auflösung eine erhebliche Fehlerquelle bei den Elektrolysenresultaten bilden, und wir mussten über ihre Grösse zuvor Anhaltspunkte gewinnen. Ausserdem konnte uns der Vergleich zwischen der entwickelten Menge Wasserstoff und dem Gewichtsverlust des Kupfers Aufschluss darüber geben, ob Kupfer als ein- oder zweiwertiges Ion sich auflöst.

Ein mit grosser Vorsicht und unter dauerndem Luftabschluss ausgeführter Löslichkeitsversuch in 4-norm. KCN-Lösung, bei dem eine blanke Oberfläche[1]) von 138 qcm mit der Lösung in Berührung war, ergab nach siebenstündiger Dauer 88·9 ccm Wasserstoff, auf 0° und 760 mm Hg reduziert, bei gleichzeitigem Kupferverlust von 0·5096 g Das macht pro Stunde 0·0728 g, während sich aus der Wasserstoffmenge 0·0720 g berechnet, wenn man das Kupfer als einwertig betrachtet, was einer Differenz von nur 1% entspricht. Die Auflösung erfolgte, wie aus dem Anwachsen der Gasmenge leicht zu erkennen war, ziemlich gleichmässig, es lösten sich nach diesen und andern Versuchen pro Stunde und 100 qcm Oberfläche rund 0·057 g.

Versuche, die in 1- und 0·1-norm. KCN-Lösung ohne völligen Luftabschluss angestellt waren, ergaben, wie zu erwarten, zu wenig Wasserstoff; die Auflösungsgeschwindigkeit des Kupfers erwies sich unter diesen Umständen merkwürdigerweise als etwas geringer. Dass auch bei diesen Versuchen im wesentlichen einwertige Kupferionen entstanden waren, bewiesen die blendend weissen Niederschläge, die beim Ansäuern ausfielen; $Cu(CN)_2$ ist dunkelbraun.

Es ist selbstverständlich, dass die Versuche über die Lösungsgeschwindigkeit nur zur ersten Orientierung dienen sollen, da diese Grösse von der Beschaffenheit der Metalloberfläche, der Flüssigkeitsbewegung u. s. w. stark abhängt. Aber so viel konnte man schon aus ihnen entnehmen, dass die freiwillige Auflösung nur geringe Fehler verursachen würde. Gleichstromversuche bekräftigten diese Annahme.

Wurde 4-norm. KCN-Lösung mit einer Stromdichte von 10·0 Ampère

[1]) Das verwendete Kupfer war Elektrolytkupfer von den Hedderheimer Kupferwerken und chemisch rein.

pro qcm elektrolysiert, so bemerkten wir sofort nach Stromschluss Schlieren, die von der Anode abflossen und auf den Boden des Elektrolysiergefässes niedersanken. Zugleich nahmen wir an dieser Elektrode eine ganz minimale Gasentwicklung wahr, die wohl der freiwilligen Auflösung des Kupfers zugeschoben werden muss. An der Kathode fand lebhafte Gasentwicklung statt. Zwei mit Wasserstoffrührung ausgeführte quantitative Bestimmungen ergaben 100·9 % Anodenverlust und 0·5 % Kathodenabnahme (auf *Cu*˙ berechnet) bei viertelstündiger Versuchsdauer. Daneben war auf der Anode feiner Kupferstaub niedergeschlagen, jedoch nicht über 0·3 %. Ein halbstündiger Versuch ergab dasselbe, nur betrug der Kathodenverlust nahezu 1 %.

Bei 4·61 Ampère pro qdm trat eine Erhöhung des Anodenverlustes ein. Im Durchschnitt wurden 103% gefunden (mit 1% Abweichung bei den verschiedenen Versuchen). Die Kathodenabnahme betrug 0·6%. Bestimmungen der während der Elektrolyse entwickelten Gasmengen ergaben an der Kathode 72·7 ccm (auf 0° 760 mm *Hg* reduziert), was 0·411 g *Cu*˙ entspricht, gegen 0·420 g Anodenverlust. Die anodisch entwickelte Gasmenge betrug nur 0·5 ccm pro $^1/_2$ Stunde, der an der Anode haftende Staub, der leicht zu entfernen war, durchschnittlich 0·3%. Oberflächenbeschaffenheit und Rührung schienen, wie besondere Versuche lehrten, keinen Einfluss auf die Resultate zu haben; es wurden blank geschmirgelte, kristalline und glühend heiss durch Alkohol reduzierte Elektroden benutzt.

Aus den frühern Löslichkeitsversuchen berechnet sich für die wirksame Fläche der beiden Elektroden von 16 qcm eine Auflösung von rund 4·5 mg pro eine halbe Stunde. Um den Einfluss der Bewegung des Elektrolyten kennen zu lernen, wurden noch drei Blindversuche gemacht, bei denen zwei Elektroden mit 16 qcm wirksamer Oberfläche eine halbe Stunde in (mit Wasserstoff) bewegter 4-norm. *KCN*-Lösung ohne Stromdurchgang belassen wurden; sie ergaben 14·8, 5·9 und 21·0 mg Abnahme, woraus sich im Mittel für die Elektrolyse mit obiger Stromdichte für beide 3%, für jede einzelne also 1·5% berechnen würde.

Dass jedoch derartige Berechnungen wenig zutreffend sind, zeigten Versuche mit 0·69 Stromdichte pro qdm in 4-norm. *KCN*-Lösung, bei denen die freiwillige Auflösung sehr stark hätte in Erscheinung treten müssen. Tatsächlich wurde jedoch 100·9% Anodenverlust, auf *Cu*˙ berechnet, gefunden.

Fünf Versuche mit Wasserstoffrührung in ausgekochter 1-norm. *KCN*-Lösung und 4·61 Ampère pro qdm Stromdichte ergaben im

Mittel — grösste Abweichung 0·9 % — 98·1 % Anodenverlust bei 15 Minuten Dauer. Wurde mit dem Elektrolyten, der während der ersten 15 Minuten eine Konzentration von ca. 0·2 % Kupfer und zugleich einen erhöhten Alkaligehalt bekommen hatte, eine weitere Elektrolyse von 15 Minuten ausgeführt, so gingen nur noch 91% Kupfer in Lösung und nach weitern 15 Minuten nur noch 82%. Eine kathodische Kupferabscheidung war selbst bei einer 1%igen Kupferlösung nicht festzustellen, eher in allen Fällen eine kleine Gewichtsabnahme.

Die Abnahme des Anodenverlustes mit steigendem Kupfergehalt des Elektrolyten ist wohl so zu deuten, dass das Kupfer nicht mehr ausschliesslich einwertige, sondern jetzt ein- und zweiwertige Ionen liefert. Doch soll nicht verschwiegen werden, dass bei noch höherm Kupfergehalt der Lösung (ca. 4 g in 100 ccm), erhalten durch Auflösen von $CuCN$ in KCN-Lösung, die Resultate stark schwankten und mitunter Zahlen lieferten, die unter 50 % lagen. Da aber für unsere Wechselstromversuche nur verdünnte Lösungen in Betracht kamen, so wurden diese Verhältnisse vorläufig nicht näher untersucht.

Bei kurz dauernden Versuchen in 1-norm. KCN-Lösung bei 2·29 Ampère pro qdm gingen 99·3 % Cu in Lösung.

In 0·1-norm. KCN-Lösung liessen sich Gleichstromversuche nicht mehr gut anstellen, da sich die Anode bald nach Stromschluss mit einem grünen Häutchen überzog, und die Stromstärke sehr rasch sank; durch Entfernen des Häutchens mit einem Pinsel konnte man für kurze Zeit die Stromstärke wieder steigern.

2. Wechselstromversuche mit Kupfer in Cyankaliumlösungen.

Nachdem wir nun die Gewissheit erlangt hatten, dass bei kurz dauernden Versuchen die Auflösung des Kupfers in Cyankaliumlösungen unter Annahme der Bildung einwertiger Ionen dem Faradayschen Gesetze folgt, und aus dem dabei gebildeten Komplexsalz das Kupfer nicht wieder abgeschieden wird, schritten wir zu Wechselstromversuchen. Da Orientierungsversuche keinen wesentlichen Temperatureinfluss erkennen liessen, so wurde zunächst einfach bei Zimmertemperatur gearbeitet. Die benutzten Cyankaliumlösungen wurden bei der Herstellung kurze Zeit gekocht und sodann verschlossen bis zu höchstens acht Tagen aufbewahrt; gerührt wurde während des Versuches, falls nichts weiter bemerkt, stets mit Wasserstoff. Die Dauer der Elektrolyse wurde in der Regel so bemessen, dass ca. 0·12—0·14 g Cu im Gleichstromvoltameter niedergeschlagen wurde. Nach Beendigung des Versuches wurden die Elek-

troden mit Wasser, Alkohol und Äther gereinigt, über der freien Flamme eines Bunsenbrenners vorsichtig getrocknet und nach Erkalten sofort gewogen. Eine Oxydation des Kupfers fand dabei nicht statt. Von grösstem Einfluss auf die bei den Elektrolysen erhaltenen Resultate war die Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden, worauf wir noch zurückkommen werden. Bei allen nachstehend angegebenen Versuchen war sie rauh und kristallin.

Zuerst wurde noch zur Sicherheit in einem Vorversuche festgestellt, ob sich zwei Kupferelektroden in 2-norm. Natriumbisulfatlösung ebenso verhalten wie die Kadmiumelektroden in angesäuerter Natriumacetatlösung (siehe Seite 219); denn da Kupfer mit Bisulfat keinen Komplex bildet, sollte in diesem Fall bei der Wechselstromelektrolyse überhaupt keine merkbare Abnahme der Elektroden stattfinden, insofern Diffusion und Rührung nicht mehr störend wirkten. In der Tat entsprachen die Resultate völlig den Erwartungen: oberhalb eines Wechsels von 1000 in der Minute gingen nur noch wenige Prozente Kupfer bei der Stromdichte von 4·61 Ampère pro qdm in Lösung (siehe Tabelle 3 und Fig. 6).

Gespannt konnte man jetzt auf die Resultate bei Verwendung einer Cyankaliumlösung sein. Wir beginnen mit der 4-norm. *KCN*-Lösung und 4·61 Ampère pro qdm Stromdichte. Bei einem Wechsel von 700 in der Minute ging das Kupfer quantitativ wie bei Gleichstrom in Lösung, natürlich unter Entwicklung der äquivalenten Menge Wasserstoff[1]); der Fall lag also ganz anders wie bei der Bisulfatlösung. Bei einem Wechsel von 3400 gingen 91% in Lösung, bei einem solchen von 17600 58%, bei 38600 noch 33%. Bei Wechsel der Konzentration der Cyankaliumlösung und Wechsel der Stromdichte, d. i. der Konzentration der $Cu^{\cdot}$, ändern sich die Verhältnisse etwas. Die Kurven in Fig. 5 und 6 und die zugehörigen Tabellen geben darüber Auskunft. Wir sehen, dass mit fallender Konzentration und mit fallender Stromdichte die Menge Kupfer, die bei gleicher Wechselzahl in Lösung bleibt, immer geringer wird; in einer 0·1-norm. *KCN*-Lösung bleibt z. B. bei der Stromdichte 2·3 und 40000 Wechsel in der Minute nahezu nichts mehr in Lösung.

Da bei der Elektrolyse Kalilauge entsteht, stellten wir noch in besondern Versuchen den Einfluss eines stärkern Gehaltes an Lauge fest,

[1]) Dass auch bei hohem Wechsel die äquivalente Menge Wasserstoff entwickelt wird, geht aus vorläufigen von uns angestellten Versuchen angenähert hervor. Die definitiven Versuche sind schliesslich nicht mehr ausgeführt worden, sollen aber nachgeholt werden.

Tabelle 3.

Kupferelektroden, 4-norm. *KCN*. Versuchsdauer ¼ Stunde.

Wechselzahl pro Minute	Bei 10·0 Ampère pro qdm		Bei 4·61 Ampère pro qdm		Bei 0·69 Ampère pro qdm		*Cu*/2-norm. $NaHSO_4$ Dichte = 4·61
	Elektrodenverlust in %	im Mittel	Elektrodenverlust in %	im Mittel	Elektrodenverlust in %	im Mittel	im Mittel
72	100	100	100	100	—	—	32·6
112	—	—	—	—	100	100	—
136	—	—	—	—	—	—	28·6
416	—	—	—	—	—	—	12·1
688	—	—	99·0 99·8	99·4	—	—	8·8
1090	—	—	—	—	—	—	6·9
1400	—	—	—	—	90·6 89·4	90·0	—
3300	—	—	—	—	73·0	73·0	—
3420	—	—	91·0	91·0	—	—	—
5330	—	—	—	—	—	—	4·1
6100	—	—	84·2	84·2	—	—	—
7050	91·2 91·6	91·4 (17·5°)	—	—	—	—	—
8000	—	—	—	—	40·9 43·2	42·1	—
9140	—	—	77·1 78·3	77·7	—	—	—
10300	—	—	—	—	32	32	—
13500	—	—	—	—	—	—	0·6
15200	82·2 82·3	82·2 (17·5°)	—	—	—	—	—
16000	—	—	—	—	16	16	—
17600	—	—	57·9 59·6	58·6	—	—	—
22400	—	—	—	—	—	—	0
24000	—	—	—	—	12 12·2	12·1	—
27200	—	—	42·0 45·6	43·8	—	—	—
31200	65·3 65·8	65·5 (17·5°)	—	—	—	—	—
36800	—	—	—	—	5·8 8·3	7·1	—
38600	—	—	33·6 35·5 31·8	33·6	—	—	—

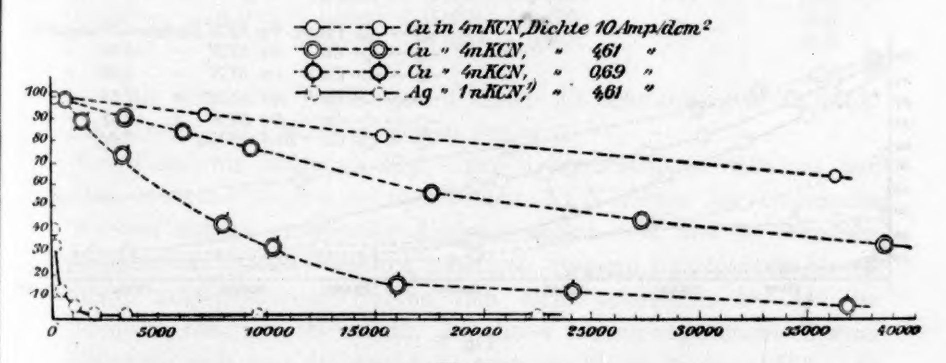


Fig. 5.

indem wir in je 100 ccm der 4-norm. 10 und 20 g und in je 100 ccm der 1-norm. Lösung 5 und 10 g Ätzkali auflösten und diese Lösungen mit 4·6 Amp./qdm bei 11600, bezw. 11200 Wechseln elektrolysierten. Der

[1]) Nähere Angaben bezüglich dieser Kurve folgen auf Seite 232.

Tabelle 4.

Elektrolyt: 1-norm. und 0·1-norm. *KCN*. Versuchsdauer 15, resp. 20 Minuten.

Wechselzahl pro Minute	1-norm. *KCN* Dichte = 4·61 Amp./qdm		1-norm. *KCN* Dichte = 2·29 Amp./qdm		0·1-norm. *KCN* Dichte = 4·61 Amp./qdm		0·1-norm. *KCN* Dichte = 2·29 Amp./qdm	
	Elektrodenverlust in %	im Mittel	Elektrodenverlust in %	im Mittel	Elektrodenverlust in %	im Mittel	Elektrodenverlust in %	im Mittel
112	98·9 97·9	98·4	98·7 99·3	99·0	28·2	28·2	56·0 54·4	55·2
124	—	—	99·4 98·7	99·1	—	—	—	—
192	97·8 97·2	97·5	—	—	26·8 28·3 27·3	27·5	—	—
500	—	—	94·9	94·9	—	—	54·0	54·0
520	96·5 96·1	96·3	—	—	27·8	27·8	—	—
550	—	—	94·8	94·8	—	—	—	—
590	—	—	94·7	94·7	—	—	50·9	50·9
2230	—	—	84·0 82·1	83·1	—	—	—	—
2520	89·0	89·0	—	—	26·0	26·0	—	—
3920	—	—	74·8	74·8	—	—	—	—
4440	—	—	—	—	—	—	—	—
6740	—	—	62·3 61·9	62·1	—	—	36·2 34·0	35·1
8730	64·0	64·0	—	—	27·9	27·9	—	—
10240	—	—	48·0	48·0	—	—	27 (32·2)	27
11200	56·4 57·8 57·0	57·2	—	—	22·9 21·3	22·1	26·2	26·2
14850	49·5 48·6	49·0	29·1 31·3	30·2	—	—	—	—
16000	47·0	47·0	—	—	18	18	—	—
18000	43	43	—	—	24·5	24·5	—	—
19200	41	41	17·1	17·1	17	17	11·0	11·0
24000	—	—	10·4	10·4	—	—	8·0	8·0
25700	—	—	—	—	—	—	8·0	8·0
26400	25·0 27·8	26·4	—	—	16·2 14·9	15·5	—	—
35200	12·4	12·4	—	—	9·3 11·0	10·1	—	—
36800	12·2 10·1	11	—	—	—	—	—	—
38400	—	—	4·0 5·8	4·9	—	—	3·0 3·1	3·1

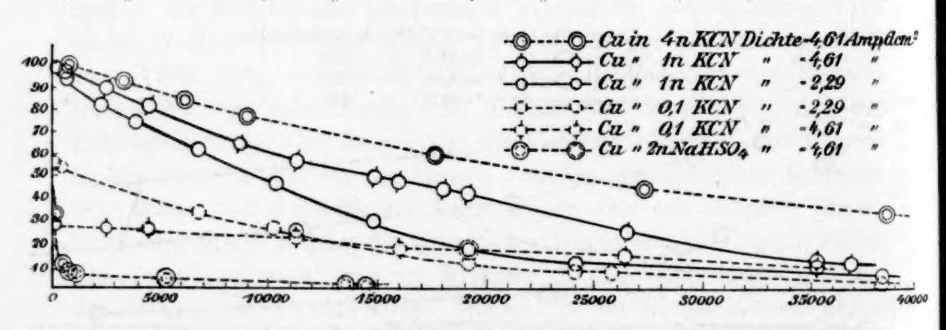


Fig. 6.

Elektrodenverlust betrug 77% und 71%, bezw. 59·5% und 55·7%. (Es wurde nur je ein Versuch angestellt.) Die Werte unterscheiden sich von denen mit reiner Cyankaliumlösung nicht wesentlich.

Vergleichen wir die Einzelwerte von Versuchen, die unter denselben Umständen wiederholt wurden, so finden wir eine befriedigende

Übereinstimmung; die Abweichung erreichte nur selten wenige Prozente. Sie wird verursacht, ausser durch die freiwillige Auflösung des Kupfers, durch kleine Fehler bei der Konstruktion des Kommutators. Theoretisch sollten ja bei der Wechselzahl beide Elektroden den gleichen Verlust aufweisen — in den Versuchen ist stets die Summe der an beiden Elektroden aufgetretenen Kupferverluste angegeben, ausgedrückt in Prozenten des Verlustes, der eintreten müsste, wenn das Kupfer einwertig nach dem Faradayschen Gesetz wie bei Gleichstrom in Lösung ginge; tatsächlich werden sich aber kleine Schwankungen einstellen. Zur Ermittlung ihrer Grösse haben wir folgende Versuchsreihe in 4-norm. *KCN*-Lösung mit der Stromdichte von 10·0 Ampère pro qdm angestellt und dabei die Gewichtsverluste der Elektroden auch einzeln festgestellt. Temperatur 17—17·5°. Wie aus der Tabelle ersichtlich, wurden je zwei Versuche gleichzeitig in Hintereinanderschaltung ausgeführt.

Tabelle 5.

Wechsel in der Minute	*Cu* in g im Kupfervoltameter	Elektrodenabnahme in g		Im Mittel	Abweichung vom Mittel in %	% *Cu* in Lösung gegangen
		1. Elektrode	2. Elektrode			
0	0·1624	0·3278	0·0013	—	—	100·0
7050	0·1434	0·1310	0·1319	0·1315	0·4	91·6
„	„	0·1297	0·1323	0·1310	1·0	91·3
15200	0·1411	0·1157	0·1174	0·1165	0·8	82·5
„	„	0·1167	0·1153	0·1160	0·6	82·2
31200	0·1565	0·1040	0·1004	0·1020	1·7	65·3
„	„	0·1000	0.1059	0·1030	1·9	65·8

Mit steigender Wechselzahl scheinen die Schwankungen ein wenig zuzunehmen, sind aber im ganzen gering.

Wenn wir nochmals Fig. 5 und 6 betrachten, so fällt uns auf, dass, während in der 4- und 1-norm. *KCN*-Lösung bei langsamem Wechsel nahezu quantitative Ausbeute erzielt wird, und die einzelnen zu derselben Cyankaliumlösung gehörigen, aber mit verschiedener Stromdichte aufgenommenen Kurven sich nicht schneiden, dies bei der 0·1-norm. Lösung nicht zutrifft. Die dieser Lösung zugehörigen Kurven schneiden sich, und die Ausbeute steigt nur bis zu 28, bezw. 55%. Es sei bemerkt, dass bei der 0·1-norm. Lösung stets 250 ccm verwandt wurden, um eine etwaige zu starke Anreicherung an Kupfer zu vermeiden. Aber auch Versuche mit 100 ccm ergaben (bei 1760 Wechsel) keine Abweichung bei $^1/_4$ stündiger Dauer; wurde dieselbe Lösung bei demselben Wechsel nochmals $^1/_4$ Stunde lang benutzt, so fiel der Elek-

trodenverlust um 4%. Angenäherte[1]) Messungen des entwickelten Wasserstoffs zeigten, dass das Kupfer im wesentlichen einwertige Ionen auch hier liefert.

Die bei langsamem Wechsel so geringe Ausbeute rührt jedenfalls daher, dass an der Elektrode die Konzentration der *CN*-Ionen zu klein ist, um alle *Cu*-Ionen, die durch einen Stromstoss in die Lösung geführt werden, komplex zu binden; ein Teil bleibt deswegen unverbunden und kann durch den Gegenstromstoss wieder abgeschieden werden. Für diese Auffassung spricht die Tatsache, dass bei halber Stromdichte von ca. 2·3 der bei langsamem Wechsel in Lösung festgehaltene Prozentsatz an Kupfer nahezu doppelt so hoch ansteigt als bei 4·61, denn bei 2·3 Stromdichte kommen auf dieselbe Menge *KCN* stets nur halb soviel *Cu*-Ionen, und der Prozentsatz in Lösung bleibenden Kupfers kann demgemäss ansteigen.

Bei immer rascher erfolgendem Wechsel werden die (bei konstanter Stromdichte) durch den einen Stromstoss in Lösung gebrachten Kupfermengen immer geringer, und man kann wohl annehmen, dass gleichzeitig eine allmähliche Konzentrationsabnahme der Kupferionenschicht erfolgt (sicherlich sehr viel langsamer als proportional dem Anstieg der Wechselzahl). Es muss sich weiterhin bei dem Verlauf der beiden Kurven der Umstand bemerkbar machen, dass die Reaktion bei höherer Stromdichte schneller verläuft, als bei niederer. Insgesamt werden wir erwarten dürfen, dass die beiden Kurven sich nach einiger Zeit schneiden und dann ebenso verlaufen werden, wie die Kurven verschiedener Stromdichte bei der 1-norm. oder 4-norm. *KCN*-Lösung. Dies ist ja auch wirklich der Fall.

Das ganze Kurvenbild zeigt uns, dass die Schnelligkeit, mit der die Kupferionen reagieren, zwar sehr gross, aber doch noch messbar ist. In welcher Weise die Reaktion der Komplexbildung stattfindet, können wir nur vermuten; möglicherweise durch Vereinigung von $Cu^{\cdot}$ mit $2CN'$ zu $Cu(CN)'_2$. Nicht unwahrscheinlich ist, dass in konzentrierterer Lösung, in der als Endprodukte wohl Komplexe von der Form $Cu_x(CN)'_{2x}$ sich bilden werden, die Reaktion anders verläuft als in verdünnter. Jedenfalls kommen wir aber stets zu dem Schluss, dass wir es nicht mit einer Reaktion erster, sondern höherer Ordnung zu tun haben. Damit stimmt überein, dass die Zeiten, die bis zum gleichen Bruchteil des gesamten Umsatzes verlaufen sind, um so geringer werden, je höher die Konzentrationen der reagierenden Stoffe (der

[1]) Genaue Messungen sollen noch nachgeholt werden.

Cyankaliumlösung und der *Cu*-Ionen) steigen[1]). Es ergibt sich dies unmittelbar, wenn wir die Kurven miteinander vergleichen, die zu ein und derselben Cyankaliumlösung und zu verschiedenen Stromdichten gehören, sowie diejenigen, welche zu ein und derselben Stromdichte und zu verschiedenen Cyankaliumlösungen gehören.

Interessant wäre es, etwas über die Konzentration zu wissen, in der die Kupferionen an der Elektrode vorhanden sind, wenn sie bei bestimmter Wechselzahl durch einen Stromstoss in Lösung geschickt sind[2]). Eine rohe Schätzung ergibt vielleicht folgende Überlegung. Wie vorhin ausgeführt, kann man die Beobachtung, dass in einer 0·1-norm. *KCN*-Lösung bei 4·61 Ampère pro qdm Stromdichte auch bei langsamem Wechsel nur weniger als 30% Kupfer in Lösung gehen, so deuten, dass die Konzentration der *KCN*-Lösung zu gering ist, um alle *Cu*-Ionen zu binden. Nimmt man diese Deutung an, so kann man weiter folgern, dass die Konzentration der bei einem Stromstoss in Lösung gesandten $Cu^{\cdot}$ zwischen 0·05 und 0·1-norm liegen wird: wäre sie 0·05-norm., so könnte, da die Konzentration der CN' doppelt so gross ist, gerade noch alles Kupfer in Lösung bleiben, falls, wie es wahrscheinlich ist, die Bildung des Komplexes $Cu(CN)'_2$ erfolgte, wäre sie 0·1-norm., so könnte offenbar kein Kupfer mehr in Lösung bleiben. Da nun gegen 30% darin bleiben,. so wird eben die Konzentration zwischen diesen Grenzen liegen. Hierbei ist allerdings eine etwaige Änderung der Konzentration der CN' durch den Stromstoss vernachlässigt.

Das werden wir jedenfalls mit einiger Sicherheit behaupten können, dass die Konzentration der $Cu^{\cdot}$ bei 4·61 Stromdichte nicht höher als 0·1-norm. ist. Da nun bei 4·61 Stromdichte und ca. 1000 Wechsel in der Minute in einer 4-norm. und 1-norm. *KCN*-Lösung das Kupfer praktisch quantitativ in Lösung geht, so können wir sagen, ohne uns von der Wahrheit zu weit zu entfernen, dass, wenn $Cu^{\cdot}$ in 0·1-norm. Konzentration mit 4-norm. und 1-norm. *KCN*-Lösung zusammengebracht werden, innerhalb $^1/_{1000}$ Minute sich (nahezu) die Gesamtmenge Kupfer mit dem Cyankalium verbunden hat.

Extrapolieren wir die Kurve für die 4-norm. *KCN*-Lösung bei 4·61 Stromdichte, so finden wir, dass bei einem Stromwechsel von ca. 80000 kein Kupfer mehr in Lösung bleibt. Wie gross haben wir nun bei

[1]) Ostwald, Allgemeine Chemie II², 236.

[2]) Tatsächlich sind die Verhältnisse recht kompliziert, da sich die Konzentration der Kupferionen während eines Stromstosses dauernd ändert. Streng genommen müsste natürlich „mittlere“ und Endkonzentration unterschieden werden.

diesem Wechsel die Konzentration der $Cu^{\cdot}$ an der Elektrode anzunehmen? Genaues lässt sich darüber nicht sagen; keinesfalls kann aber die Konzentration grösser sein als bei 1000maligem Wechsel, aber auch nicht kleiner als $^1/_{80}$ jener Konzentration. Da wir nun aus dem Vergleich der Kurven mit verschiedener Stromdichte sehen, dass unter sonst gleichen Umständen bei kleinerer $Cu^{\cdot}$-Konzentration prozentual weniger Kupfer in Lösung bleibt, d. h. die Reaktion sich verlangsamt, so sind wir sicherlich zu sagen berechtigt, dass, wenn man $Cu^{\cdot}$ in $^1/_{800}$-norm. Konzentration mit 4-norm. KCN-Lösung zusammenbringt, in $^1/_{80\,000}$ Minute die Reaktion noch kaum begonnen hat.

Durch diese und obige Grenzzahl gewinnen wir eine deutliche Anschauung von der hier herrschenden Reaktionsgeschwindigkeit.

3. Wechselstromversuche mit Zink-, Nickel- und Silberelektroden.

Ausser Kupfer haben wir noch andere Metalle als Elektroden bei Wechselstromversuchen benutzt.

a. Zunächst sei über die Versuche mit chemisch reinen Silberelektroden in Cyankaliumlösung berichtet. $Ag^{\cdot}$ treten ja mit $2\,CN'$ ebenfalls zu dem Komplex $Ag(CN)'_2$ zusammen, und man könnte daher bei oberflächlicher Überlegung erwarten, dass sich Silberelektroden analog den Kupferelektroden verhalten werden. Erinnert man sich aber der bekannten Tatsache, dass Silber aus Cyankaliumlösung kathodisch ausgefällt werden kann, so sieht man, dass hier ein tief greifender Unterschied vorliegt. Die Konzentration der $Ag^{\cdot}$ und ihre Abspaltungsgeschwindigkeit aus dem Komplex ist noch so gross, dass trotz der Komplexbildung kathodisch Silber erhalten wird. Ein Versuch unter Wasserstoffrührung mit Gleichstrom in 1-norm. KCN-Lösung bei 4·61 Ampère pro qdm Stromdichte ergab denn auch bei Zimmertemperatur und 15 Minuten Dauer 100·2% Anodenverlust und 15% Kathodenzuwachs, während letzterer bei Kupfer in den für uns in Betracht kommenden Lösungen stets Null gewesen war.

Wechselstromversuche mit langsamem Wechsel unter sonst gleichen Bedingungen liessen schon an der schwachen Wasserstoffentwicklung erkennen, dass sich Silberelektroden in Cyankaliumlösung ganz ähnlich verhalten wie Kupferelektroden in Natriumbisulfatlösung oder wie Kadmiumelektroden in angesäuerter Natriumacetatlösung (s. die Kurve auf Seite 227); bei 4000 Wechsel in der Minute war die Wasserstoffentwicklung überhaupt schon verschwunden. Ein Mattwerden der Elektrodenfläche bei etwas längerer Versuchsdauer deutete an, dass selbst bei Wechseln von 20 000 eine Elektrolyse jedoch merklich stattfand.

Bei niederer Wechselzahl zeigten die Elektroden ein prächtig kristallines Aussehen.

Von den Versuchswerten sei nur angeführt, dass bei 1090 Wechsel in der Minute 6·2, bezw. 5·7 im Mittel 6·0% in Lösung blieben, bei 2050 Wechsel 2·1%, bei 3550 Wechsel 1·7, bezw. 1·9 im Mittel 1·8%, bei 22400 Wechsel 1.0%.

b. Bei dem Suchen nach andern Metallen, die sich dem Wechselstrom gegenüber analog dem Kupfer verhielten, blieben wir sodann beim Zink stehen, das als „chemisch rein" von Merck bezogen und in passende Formen umgegossen wurde.

Zunächst prüften wir, wie gewöhnlich, sein Verhalten bei Gleichstrom in einer 4-norm. *KCN*-Lösung bei 4·61 Ampère pro qdm Stromdichte, und fanden, dass schon nach ca. 2 Minuten die Anode sich mit einem weissen Niederschlag, wohl von $Zn(CN)_2$ überzog, und der Strom sehr schwach wurde. Der Niederschlag haftete recht fest; mit einem rauhen Pinsel entfernt, löste er sich sofort in Elektrolyten auf. Mit der niedrigen Stromdichte von 0·75 liess sich aber die Elektrolyse ganz gut durchführen und ergab, dass sich das Zink zweiwertig quantitativ auflöste, ohne dass innerhalb der gewöhnlichen Versuchsdauer (bis ca. 0·14 g *Cu* im Kupfervoltameter niedergeschlagen war) kathodisch Zinkabscheidung zu bemerken war.

Die Wechselstromversuche konnten mit höherer Stromdichte (4·61) ausgeführt werden, da bei ihnen kein störender Niederschlag auftrat. Sie ergaben, wie Fig. 7 und die zugehörige Tabelle zeigt, Resultate, die denen bei Kupferelektroden ganz entsprachen. Bei ca. 1000 Wechseln in der Minute gingen 100% Zink in Lösung, bei 38000 nicht mehr ganz 60%.

Hervorzuheben ist, dass bei den Wechselstromversuchen sich während der Elektrolyse einzelne dunkle Stellen auf der Oberfläche bildeten, die sich nicht oder nicht in dem Masse wie die übrige Oberfläche an der Auflösung beteiligten; diese wurden mit Paraffin zugedeckt und die Stromdichte nur auf die freie Oberfläche bezogen. Ferner erwies es sich, wie beim Kupfer, als notwendig, um übereinstimmende Resultate zu erlangen, mit Elektroden zu arbeiten, deren Oberfläche durch längere Elektrolyse kristallin geworden war; wir kommen auf diesen Punkt noch zurück.

c. Schliesslich machten wir noch einige Versuche mit Nickelelektroden, die aus den vereinigten Nickelwerken aus Schwerte bezogen waren und 99%ig waren. Hier überraschte uns bei Gleichstromversuchen die unerwartete Erscheinung, dass sich Nickel in 4-norm. *KCN*-

Tabelle 6.

Wechselzahl pro Minute	*Zn* in 4-norm. *KCN* Dichte = 4·61 Amp./qdm		*Ni* in 4-norm. *KCN* Dichte = 0·69 Amp./qdm		*Ni* in $50^0/_0$ig. H_2SO_4 Dichte = 0·69 Amp./qdm		*Ni* in gesätt. *KCl* Dichte = 4·61 Amp./qdm	
	Elektrodenverlust in %	im Mittel	Elektrodenverlust in %	im Mittel	Elektrodenverlust in %	im Mittel	I.	II.
112	100·4 100·2	100·3	—	—	—	—	97	97
128	—	—	79	79	96·2 97·4	96·8	—	—
512	—	—	71·5	71·5	94·3	94·3	97	97
690	99·5 99·9	99·7	—	—	—	—	—	—
1000	—	—	—	—	—	—	96	96
1880	—	—	51·5 51·7	51·6	78·0 78·6	78·3	—	—
2430	—	—	—	—	—	—	89·3	80·0
3420	93·7 94·3	94·0	—	—	—	—	—	—
4300	—	—	27·9	27·9	[58·7] 54·1	54·1	—	—
6100	88·2 89·4	88·8	—	—	—	—	—	—
6840	—	—	—	—	—	—	77	62
8000	—	—	10·6	10·6	27·1	27·1	—	—
9140	82·1 83·5	82·8	—	—	—	—	—	—
11600	—	—	2·9	2·9	17 9	17·9	—	—
12000	—	—	—	—	—	—	—	—
17600	71	71	—	—	—	—	—	—
18400	—	—	0	0	11·6	11·6	—	—
19200	—	—	—	—	—	—	—	30
27200	63·6	63·6	—	—	—	—	—	—
28400	—	—	—	—	—	—	43	28
38600	53 5 53·4 (60)	53·5	—	—	—	—	—	—

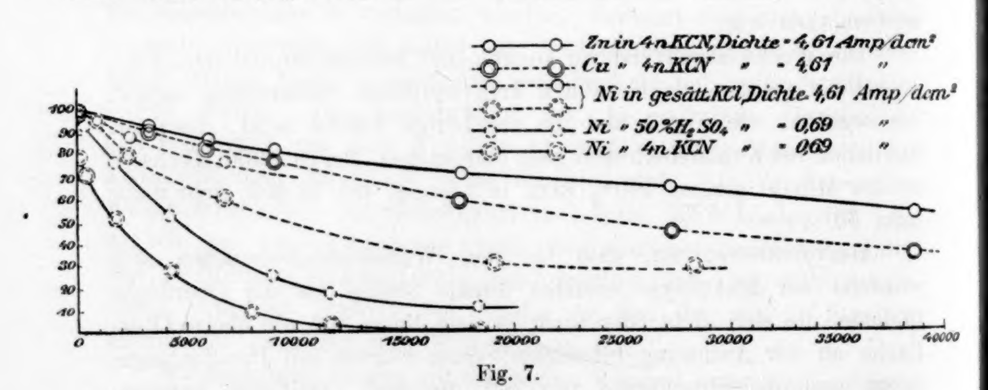


Fig. 7.

Lösung bei höherer Stromdichte anodisch nicht quantitativ auflöste: bei 4·61 Ampère pro qdm z. B. nur $50^0/_0$. Erst bei 0·69 Stromdichte fand quantitative Auflösung statt.

Nimmt man als Elektrolyten schwach saure 2-norm. Natriumsulfatlösung, so gehen anodisch bei der Stromdichte 1·6—3·2 nur wenige Prozente Nickel in Lösung, und lebhafte Sauerstoffentwicklung macht sich bemerkbar

Diese merkwürdige Passivität, über die an anderer Stelle näher berichtet werden wird, war für unsere Zwecke nicht angenehm, denn

wir durften, um nicht unbekannte Momente in unsere Wechselstromversuche hineinzubringen, natürlich nur solche Anordnungen benutzen, bei denen Gleichstromversuche quantitative Auflösung, dem Faradayschen Gesetz entsprechend, ergeben hatten. Bei weiterm Probieren fanden wir dann noch, dass, ausser bei niedrigen Stromdichten in *KCN*-Lösung, auch in konzentrierter Schwefelsäure und in gesättigter schwachsaurer *KCl*-Lösung sich Nickel anodisch quantitativ auflöste, ohne sich kathodisch aus deren Lösungen wieder abzuscheiden; diese Anordnungen benutzten wir für einige Versuche mit Wechselstrom, deren Resultate in Fig. 7 und den vorstehenden Tabellen verzeichnet sind. Die auffallende Divergenz der beiden Versuchsreihen für *Ni* in gesättigter Chlorkaliumlösung ist auf die verschiedene Oberfläche des benutzten Nickels zurückzuführen. Dass letztere eine grosse Rolle spielt, ist schon bei den andern Metallen erwähnt worden und soll im Zusammenhange später erörtert werden.

Aus den Versuchen geht hervor, dass sich auch das Nickel in seinem Verhalten bei der Komplexbildung dem Kupfer anschliesst, und es scheinen darnach, was ganz begreiflich ist, die Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Metallionen mit Cyankalium von derselben Grössenordnung zu sein.

Dass *Ni* in 4-norm. *KCN*-Lösung und in 50%iger H_2SO_4 sich wirklich unter Komplexbildung auflöst, bewiesen ausserdem noch einige Löslichkeitsversuche, bei denen mit grosser Vorsicht die Anwesenheit von Luft vermieden wurde: das Nickel löste sich, wenn auch sehr langsam, unter Wasserstoffentwicklung auf. Bei Luftzutritt stieg die Löslichkeit stark an.

4. Einfluss von Temperatur und Metalloberfläche.

a) Orientierende Versuche mit Kupfer in Cyankaliumlösung hatten einen geringen Einfluss der Temperatur erkennen lassen; es schien jedoch wünschenswert, diesen Einfluss genauer zu ermitteln.

Da wegen der Schwierigkeit der Abdichtung für die Elektrodenrückseite die Arbeit bei höherer Temperatur sehr unbequem wurde, so stellten wir die Versuche bei 0° an. Die dabei mit Kupfer und Zink erhaltenen Resultate sind in Fig. 8 nebst Tabellen verzeichnet. Zum Vergleich sind den Kurven die entsprechenden bei Zimmertemperatur beigefügt worden.

Während bei Kupfer der Temperatureinfluss sehr gering ist, wird er beim Zink grösser; er bleibt aber auch hier, wenn man die Versuche bei ganz schnellem Wechsel ausnimmt, erheblich zurück hinter den

Tabelle 7.

Elektrolyt: 4-norm. *KCN*. Dichte = 4·61 Amp./qdm. Dauer 15 Minuten.

Wechselzahl pro Minute	*Zn* bei 0°		. *Cu* bei 0°		„Edles" *Cu* bei Zimmertemperatur	
	Versuchswert	im Mittel	Versuchswert	im Mittel	Versuchswert	im Mittel
0	100	—	100	100	100	100
255	97·8	—	—	—	—	—
265	96·9	—	—	—	—	—
465	94	—	—	—	—	—
1790	86·9	—	—	—	—	—
2080	86	—	—	—	—	—
2430	84	—	—	—	73·7 69·0	71
4400	—	—	—	—	52 53·5	52·8
5600	75	—	—	—	—	—
5900	75	—	—	—	—	—
6620	—	—	80·8 82·6	81·7	—	—
6840	—	—	—	—	22·8 23·5	23·2
8800	—	—	—	—	15·5 15.8 15·0	15·4
12000	—	—	—	—	7·3	7·3
12800	56·3	—	—	—	—	—
13500	—	—	65·7 63·6	64·6	—	—
15200	(54·8)	—	—	—	—	—
16000	(41·4)	—	—	—	—	—
19200	—	—	—	—	4·1 4·3	4·2
25600	—	—	39·8	39·8	—	—
28400	—	—	—	—	3·7 2·9	3·4
28800	25	—	—	—	—	—
30200	—	—	33·0 31·9	32·5	—	—

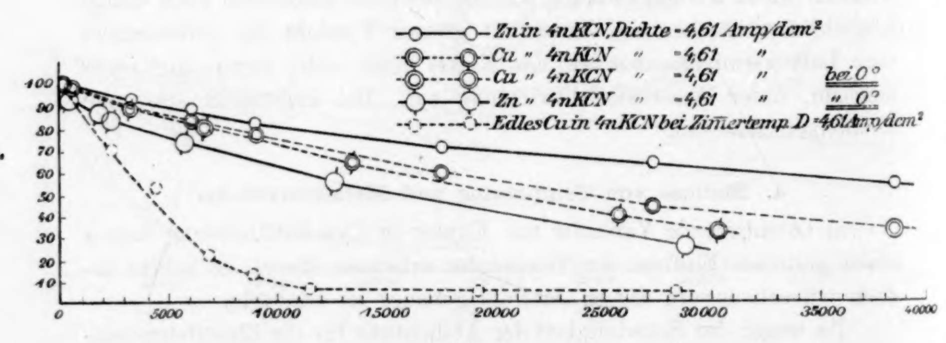


Fig. 8.

Werten, die er, mit wenigen Ausnahmen, bei andern chemischen Reaktionen annimmt[1]). Da es sich hier aber wahrscheinlich um Ionenreaktionen handelt, über die noch nichts näheres bekannt ist, so braucht uns dies nicht zu wundern.

[1]) Siehe Tabelle bei van 't Hoff, Vorlesungen I, 225 (1898). Die Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in verdünnten Säuren ist nach Ericson (Arrhenius, Diese Zeitschr. 28, 318. 1899) nahezu unabhängig von der Temperatur.

Einige weitere Versuche mit Kupfer in 1-norm. $NaHSO_4$-Lösung bei 0° und 4·61 Stromdichte liessen, wie zu erwarten, bei Wechsel über 1000 in der Minute keinen Temperatureinfluss erkennen.

b) Wie schon öfters erwähnt, kam es bei den Elektrolysen mit Wechselstrom in hohem Masse auf die Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden an. Um konstante Werte zu erhalten, musste stets dafür gesorgt werden, dass die Oberfläche kristallin aussah. Es liess sich dies erzielen, indem man die Elektrode längere Zeit anodisch mit Gleichstrom behandelte, oder auch durch langsamen Wechselstrom.

Mitunter vermochte auch freiwillige Auflösung (wenigstens bei Kupfer in *KCN*-Lösung) eine brauchbare kristalline Oberfläche zu schaffen. War das Kupfer oder Zink poliert, oder ersteres glühend heiss in Alkohol abgeschreckt, so wurden stets kleinere und bei polierten Flächen überhaupt schwankende Werte erhalten. Dieses sehr merkwürdige Verhalten der Metalle, das erst im Laufe der Arbeit klar erkannt wurde, kostete anfangs viel Zeit und Mühe, da die Einzelresultate unerklärlich schwankten. Um nur ein Beispiel anzuführen, so ergab ein Paar Zinkelektroden, von denen jede einmal längs und einmal quer geschmirgelt war, bei 5400 Wechsel und der Stromdichte 4·61 in 4-norm. *KCN*-Lösung in Hintereinanderschaltung bei 0° = 49·5%, bei 16·5% = 70·7% und dann in einem darauf folgenden Versuch, wiederum hintereinandergeschaltet, bei 0° = 75·4%, bei 16·5° = 88·8%. Die letzten Werte entsprechen denen, die man mit den kristallinen Elektroden erhält. Es folgt daraus, dass in diesem Fall die Zinkelektroden nach 15′ Wechselstromelektrolyse „normal" geworden waren, und stets dieselben Werte ergaben. Ebenso verhält sich geschmirgeltes Kupfer. Es „verbessert" sich auch nach gewisser Elektrolysendauer und wird kristallin und „normal". Die Ergebnisse lassen sich erklären, wenn man annimmt, dass die Bildungsgeschwindigkeit der Metallionen nicht unter allen Umständen unendlich gross ist, und es erscheint plausibel, dass diese Bildungsgeschwindigkeit je nach der Art der Oberfläche wechselt. Ist doch auch die Geschwindigkeit, mit der kristallwasserhaltige Salze ihr Wasser abgeben, soviel wir wissen, abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit des Kristalls. Bei zu geringer Ionenbildungsgeschwindigkeit wird sich das Metall „edel" verhalten, d. h. es wird teilweise oder ganz ein anderer Vorgang an Stelle der Metallionenbildung an der Elektrode bei der Elektrolyse eintreten müssen[1]).

Etwas näher sei noch auf das Verhalten von glühend heiss in Al-

---

[1]) Siehe auch Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie (3. Aufl.) 237 (1903).

kohol reduziertem Kupfer eingegangen. Erhitzten wir die Elektroden bis zum gerade beginnenden Schmelzen, was an einem schwachen Fliessen an der Oberfläche zu erkennen war, und schreckten sie dann in absolutem Alkohol ab, dann erhielten wir eine gleichmässig glatte Oberfläche. Führten wir nun mit diesen bei 4·61 Amp./qdm Stromdichte in 4-norm. *KCN*-Lösung Wechselstromversuche aus, so erhielten wir bei genau 15′ Versuchsdauer die in Fig. 8 und der zugehörigen Tabelle angeführten Resultate. Es dürfen aber die Elektrodenflächen nur zu je einem Versuche benutzt werden, weil sie durch den Gebrauch ziemlich rasch unedel werden.

Auffallend ist nun, dass bei Gleichstromversuchen ein Unterschied zwischen „edlem" und „normalem" Kupfer nicht zu bemerken war. Ob wir 3·5 oder 15′ elektrolysierten, stets fanden wir die berechnete *Cu*-Menge quantitativ in Lösung. Auch in Bezug auf die freie Löslichkeit in *KCN*-Lösung konnte ein Unterschied zwischen den beiden Kupfersorten nicht herausgefunden werden.

Dass dieses eigenartige Verhalten nicht etwa durch eine auf der Oberfläche haftende feine Oxydschicht bedingt war, beweisen wohl folgende Versuche. Einmal wurde aufs genaueste, aber ohne Erfolg, nach einer Gewichtszunahme beim Erhitzen und der „Abschreckungsoperation" gesucht. Sodann wurde eine „edel" gemachte Elektrode in einem schwer schmelzbaren Glasrohr im Wasserstoffstrom auf Rotglut erhitzt und darin erkalten gelassen (zur Vernichtung des Oxyds): sie erwies sich edel wie zuvor. Eine kristalline „normale" Elektrode, die dabei mit erhitzt war, zeigte sich auch nach dem langsamen Abkühlen wieder als normal; die Temperatur war nicht so hoch gewesen, dass die Oberfläche ins Fliessen kam.

Eine an freier Flamme bis zum Fliessen erhitzte Elektrode, die, ohne reduziert zu werden, an der Luft abgekühlt wurde und mit viel Oxyd bedeckt war, zeigte zunächst bei der Wechselstromelektrolyse ein Verschwinden der Oxydschicht und dann erst eine schwache Gasentwicklung, die bei dem gewählten hohen Wechsel dem „edlen" Kupfer eigentümlich ist.

Bei den Versuchen mit Nickel sind Nickelbleche mit verschiedenartiger Oberfläche verwandt worden, die ja auch in gesättigter Chlorkaliumlösung nicht unerhebliche Unterschiede aufweisen. Es ist aber nicht näher festgestellt worden, ob bezw. unter welchen Umständen man hier zu einem „normalen" Nickel gelangt.

V. Theoretische Erörterungen.

Wir sind bisher von der Ansicht ausgegangen, dass der mit steigender Wechselzahl immer geringer werdende Elektrodenverlust daraus resultiert, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den in Lösung geschickten $Cu^{\cdot}$ (bezw. den andern Metallionen) und der KCN-Lösung nicht mehr unendlich gross ist im Verhältniss zur Schnelligkeit des Wechsels. Durch diese Heranziehung der Reaktionsgeschwindigkeit werden in der Tat alle Resultate, insbesondere auch der Einfluss der Konzentration der Cyankaliumlösung und der Stromdichte (s. S. 230) zwanglos erklärt. Trotzdem müssen wir uns aber die Frage vorlegen, ob die Resultate nicht auch auf andere Weise erklärt werden können.

Die Tatsache, dass in 4-norm. und 1-norm. KCN-Lösung bei einem Wechsel von 1000 in der Minute der Elektrodenverlust dem Faradayschen Gesetz genau entspricht, lässt sich wohl nur so deuten, dass die $Cu^{\cdot}$ (bezw. die andern Metallionen) in dieser Lösung, im Gegensatz zur Natriumbisulfatlösung, fortgefangen werden, also die Geschwindigkeit der Komplexbildung erheblich gross ist. Ferner ist daraus zu entnehmen, dass die Nachbildungsgeschwindigkeit der Wasserstoffionen bei den gewählten Stromdichten gross genug ist — es wird ja an Stelle der in Lösung gegangenen $Cu^{\cdot}$ die äquivalente Menge Wasserstoff ausgeschieden —, und da nicht einzusehen ist, in welcher Weise diese Nachbildungsgeschwindigkeit durch schnellern Wechsel ungünstig beeinflusst werden kann, so liegt kein Anlass zu der Befürchtung vor, dass eine Verringerung der Elektrodenabnahme bei schnellerm Wechsel durch eine zu geringe Nachbildungsgeschwindigkeit der Wasserstoffionen und eine etwa dadurch bedingte Abspaltung von $Cu^{\cdot}$ aus dem soeben gebildeten Komplex hervorgerufen sein könnte.

Schliesslich gibt diese quantitative Auflösung bei langsamem Wechsel auch darüber Gewissheit, dass die Konzentration der bei einem Stromstoss in die Lösung geführten Ionen auch bei schnellerm Wechsel nicht zu gross ist für völlige Komplexbildung, denn die Konzentration der $Cu^{\cdot}$ an der Elektrode kann mit wachsender Wechselzahl nur abnehmen.

Nicht so sicher erscheint der Schluss, dass unter allen Umständen, unabhängig von der Wechselzahl, die Ionenbildungsgeschwindigkeit des Kupfers, d. h. der Übergang von Metall in den Ionenzustand unendlich gross ist. Würde diese mit steigender Wechselzahl stetig kleiner, dann würde man bei dem einen Stromstoss nicht bloss Bildung von $Cu^{\cdot}$, sondern auch Ausscheidungen von Cyan enthalten, da ja das Faraday-

sche Gesetz natürlich stets erfüllt sein muss, und eine Verminderung der Elektrodenabnahme müsste auch bei unendlich grosser Reaktionsgeschwindigkeit der *Cu˙* mit der Cyankaliumlösung eintreten: Beim Gegenstromstoss wird nämlich das vorher ausgeschiedene Cyan wieder in den Ionenzustand überführt und, wenn das in Lösung gegangene Kupfer quantitativ in den Komplex eingetreten ist, ausserdem die dem Kupfer äquivalente Menge Wasserstoff ausgeschieden werden. Ist das Kupfer schliesslich ganz passiv geworden, so bekommen wir dasselbe Resultat, wie wenn wir mit Platinelektroden bei genügend schnellem Wechsel elektrolysieren[1]), d. h. es bleibt scheinbar alles unverändert.

Die merkwürdigen Beobachtungen, die wir in Betreff der Wichtigkeit der Vorbehandlung der Metalle gemacht haben, lassen die soeben geäusserten Gedanken nicht völlig von der Hand weisen. Das „edle" Verhalten der Metalle konnten wir nur durch die Annahme einer geringern Ionenbildungsgeschwindigkeit erklären. Könnte diese nicht, wie gesagt, auch im „normalen" Zustand bei steigender Wechselzahl immer geringer werden?

Gegen diese Auffassung spricht nun einmal das gleichmässige Verhalten aller untersuchten Metalle, während man doch erwarten sollte, dass, wenn irgendwo, der individuelle Charakter des Metalls in dem Falle zu Tage treten müsste, wenn es sich um eine Änderung der Ionenbildungsgeschwindigkeit handelte; dann aber besonders der Einfluss der Stromdichte. Wir hatten gefunden, dass unter sonst gleich bleibenden Umständen die prozentuale Elektrodenabnahme mit steigender Stromdichte steigt; dass aber die „Passivität" eines Metalles mit steigender Stromdichte abnimmt, ist sehr unwahrscheinlich und widerspricht allen Erfahrungen, die man bei Gleichstrom mit „passiven" Metallen gemacht hat. Speziell beim Nickel ist im hiesigen Laboratorium in besondern Versuchen, über die am andern Ort berichtet werden wird, festgestellt worden, dass seine Passivität stets mit steigender Stromdichte zu- und der prozentuale Elektrodenverlust demgemäss abnimmt.

Auch der starke Einfluss der Konzentration der Cyankaliumlösung muss von diesem Standpunkt aus überraschen.

Erwähnt sei noch, dass bei Gleichstromstössen, die so eingerichtet waren, dass bei 15000 Stromstössen in der ersten Minute ebensoviele und nahezu gleich lange Pausen eingeschaltet waren, das „normale" Kupfer quantitativ in Lösung ging — „edles" wurde nicht untersucht.

[1]) In 4-norm. *KCN*-Lösung geben *Pt*-Elektroden bei 4·61 Amp./qdm und 15000 Stromwechsel in der ersten Minute noch schwache Gasentwicklung.

Da aber bei den andern Gleichstromversuchen kein Unterschied zwischen „edlem“ und „normalem“ Kupfer aufzufinden war, so sei auf diesen Versuch kein Gewicht gelegt.

Noch eines zweiten Versuches sei bei dieser Gelegenheit gedacht, der allerdings auch nicht beweiskräftig ist. Leiteten wir Wechselstrom durch das System $Cu — CuSO_4$(Cu-Voltameterlösung) — Cu, so konnten wir bei 4·61 Amp./qdm bei 250 Wechsel in der Minute 0·2 % Elektrodenabnahme, bei 17600 Wechsel überhaupt keine Gewichtsänderung feststellen; die angewandten „normalen“ Elektroden hatten bei niederm Wechsel (wie in $NaHSO_4$-Lösung) ein feurig kupferrotes Aussehen und erschienen bei 17600 mattiert. Wie gesagt, auch dieser Versuch spricht nicht einwandsfrei für die genügend grosse Ionenbildungsgeschwindigkeit des Kupfers, wenn er sich auch durch diese Annahme am einfachsten erklären lässt. Denn bei nicht genügend grosser Bildungsgeschwindigkeit wäre ein Elektrodenzuwachs, wie man zuerst meinen möchte, nicht notwendig, da der anodisch entwickelte Sauerstoff kathodisch in genau gleicher Menge wieder reduziert werden und dadurch eine Gewichtsänderung der Elektroden verhütet werden könnte.

Insgesamt jedoch muss man der Auffassung mit der abnehmenden Metallionen-Bildungsgeschwindigkeit wenig Wahrscheinlichkeit zusprechen.

Aber noch eine andere Deutung der Resultate ist möglich. Wenn wir die Kupfermenge berechnen, die z. B. bei einem Wechsel von 20000 in der Minute bei 4·61 Amp./qdm Stromdichte durch einen Stromstoss in Lösung getrieben wird, so finden wir wenig mehr als 0·0001 mg pro qcm Oberfläche, also eine schon recht kleine Stoffmenge. Nun besitzen die Elektroden auch Gasbelegungen, und zwar kommt in unserm Fall die Wasserstoffbelegung in Betracht; wird diese sich nicht an dem elektrolytischen Vorgang beteiligen? Bei dem einen Stromstoss würde dann Wasserstoff ausgeschieden, beim Gegenstoss wieder in den Ionenzustand übergeführt werden, und das Mitarbeiten dieser Gasmenge würde mit steigender Wechselzahl prozentual immer stärker ins Gewicht fallen und eine Minderung des Elektrodenverlustes nach sich ziehen, die ja auch beobachtet ist[1]). Aus den Bestimmungen über die Polarisationskapazität wissen wir zwar, dass die hier ins Spiel kommenden Gasmengen sehr klein sind, aber die Möglichkeit einer wesentlichen Be-

[1]) Es sei bemerkt, dass das Mitarbeiten der Gasschicht nur eintreten kann, wenn wiederum die Ionenbildungsgeschwindigkeit des Kupfers zu klein ist. Denn da Kupfer in Cyankaliumlösung unedler als Wasserstoff unter Atmosphärendruck ist, so wird bei unendlich grosser Geschwindigkeit nur $Cu^{\cdot}$ in Lösung gehen.

teiligung liegt immerhin vor. Auch an eine Beteiligung der die Doppelschicht bildenden Metallionen, die ebenfalls einen zu geringen Elektrodenverlust bewirken würde, kann man denken.

Würde die Verminderung der Elektrodenabnahme mit steigender Wechselzahl nur von dem Mitspielen der beiden genannten Vorgänge abhängen, so könnte man wohl erwarten, dass unabhängig von der gewählten Stromdichte stets, wenn z. B. theoretisch 0·0001 mg pro qcm durch einen Stromstoss in dieselbe Flüssigkeit geschickt werden, auch die gleiche Elektrodenabnahme zu beobachten ist. Nun werden, wie schon gesagt, 0·0001 mg Kupfer pro Stromstoss bei einem Wechsel von 20000 in der Minute und 4·61 Amp./qdm Stromdichte pro qcm in Lösung geschickt, dieselbe Kupfermenge aber auch bei der Dichte 0·69 bei einem Wechsel von 3000; der Elektrodenverlust ist (stets bei 4-norm. *KCN*-Lösung) im zweiten Fall — also bei langsamerm Wechsel! — ca. 20% grösser als im ersten.

Nach allem, was wir über die absolute Grösse der Einzelpotentialsprünge Elektrode-Lösung und über die Lage des Nullpotentials, bei dem ja die Doppelschicht verschwunden ist, wissen, müssen wir annehmen, dass bei dem System Kupfer-Cyankaliumlösung die Konzentration der die Doppelschicht bildenden Kupferionen mit steigender Verdünnung der Lösung geringer wird. Die Belegung des Kupfers mit Wasserstoff wird, da es sich in allen untersuchten Cyankaliumlösungen noch unter Wasserstoffentwicklung löst, annähernd gleich gross, keinesfalls aber in den verdünntern Lösungen grösser sein können als in den konzentriertern. Es müsste also beim Vergleich einer konzentriertern und verdünntern Lösung unter Innehaltung derselben Stromdichte, die Mitwirkung jener beiden Vorgänge in der verdünntern Lösung in den Hintergrund treten, oder mit andern Worten, der Elektrodenverlust mit wachsender Verdünnung eher steigen, niemals aber kleiner werden, welch' letzteres jedoch tatsächlich der Fall ist.

Insgesamt dürfen wir wohl sagen, dass zur Zeit die Erklärung der vorstehenden Beobachtungen durch die Heranziehung der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Kupfer- und Cyanionen am plausibelsten ist, wenn auch bei schnellem Wechsel ein beschränktes Hinzutreten der andern Möglichkeiten nicht als unwahrscheinlich hingestellt werden soll[1]).

[1]) F. Krüger hat neuerdings auch aus einigen Beobachtungen über Polarisationskapazität den Schluss gezogen, dass die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen endlich ist, und hält es nicht für ausgeschlossen, durch derartige Messungen zu einer

Die Elektrolyse mit Wechselströmen soll noch eingehender im hiesigen Laboratorium untersucht werden. Es steht zu hoffen, dass man durch passende Abänderung der Versuchsbedingungen noch weitere Aufschlüsse über die an den Elektroden sich abspielenden Vorgänge erhalten wird[1]).

angenäherten Bestimmung dieser Geschwindigkeit zu kommen. Es wäre dies sehr interessant und würde eine Kontrolle unserer Ergebnisse und Schlüsse gestatten. (Siehe Diskussion auf dem IV. internationalen Kongress für angewandte Chemie zu Berlin über diesen Gegenstand, sowie die etwas später erschienenen und mir freundlichst zugesandten Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Mathem.-physik. Kl., Heft 2. 1903.)

[1]) Da eine kurze Zusammenfassung der Resultate bereits in dem Vortrag: „Elektrolyse mit Wechselströmen," gehalten auf dem IV. internationalen Kongress für angewandte Chemie, und eine noch kürzere in dem Referat darüber (Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 636 (1903) gegeben ist, nehmen wir von einer solchen an dieser Stelle Abstand.

Ende Juli 1903.

The Molecular-lowering of the Freezing-point of Water produced by concentrated Solutions of certain Electrolytes.

By

Harry C. Jones and Frederick H. Getman.

(With 13 figures in the text.)

Arrhenius[1]), in his earlier work in connection with the theory of electrolytic dissociation, observed that the molecular depression of the freezing-point of water produced by solutions of calcium, strontium, and magnesium chlorides, and cadmium iodide, decreased with increasing concentration of the solutions up to a certain concentration. At a definite concentration the molecular lowering acquired a minimum value, and then increased with further increase in the concentration of the solution.

Arrhenius[2]) also observed a similar phenomenon in the case of certain non-electrolytes, such as cane-sugar, dextrose, mannite and glycerine.

Raoult[3]), in his classical investigations on freezing-point lowerings, observed a minimum in the molecular lowerings of calcium nitrate, magnesium sulphate and copper sulphate.

A number of observers have more recently discovered a minimum in the molecular lowering of the freezing-point of water produced by certain substances. References can be made in this connection to the work of Loomis[4]), Barnes[5]), Jones[6]), Jones and Ota[7]), and Jones and Knight[8]).

The first systematic study of this phenomenon was begun in this laboratory by Jones and Chambers[9]). They wished to ascertain whether the minimum in the molecular lowering of the freezing-point

---

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 496 (1888).
[2]) Diese Zeitschr. **2**, 495 (1888).
[3]) Diese Zeitschr. **2**, 488 (1888).
[4]) Wied. Ann. **57**, 503 (1896).
[5]) Trans. Roy. Soc. of Canada **6**, Sec. III, 37.
[6]) Diese Zeitschr. **12**, 642 (1893).
[7]) Amer. Chem. Journ. **22**, 5 (1899).
[8]) Amer. Chem. Journ. **22**, 110 (1899).
[9]) Amer. Chem. Journ. **23**, 89 (1900).

was at all general, or whether it was limited to certain substances, or certain classes of closely related substances.

Since Jones and Knight had already observed the minimum for one or two salts of the alkaline earths, Jones and Chambers took up first the chlorides and bromides of calcium, strontium, barium, magnesium and cadmium. In this work care was taken to keep the temperature of the bath only a little below the freezing-point of the solution in question.

A few of the results which were obtained with the above named compounds are given in the following tables. Column I contains the concentrations in terms of molecular normal; column II the lowering of the freezing-points corrected for the separation of ice; and column III the molecular depression of the freezing-point.

I.	II.	III.
	$CaCl_2$.	
0·102	0·508°	4·98
0·153	0·752	4·91
0·204	1·102	4·96
0·255	1·267	4·97
0·306	1·537	5·02
0·408	2·104	5·16
0·510	2·681	5·26
0·612	3·348	5·47
	$SrCl_2$.	
0·05	0·258°	5·16
0·10	0·488	4·88
0·135	0·652	4·82
0·20	0·973	4·87
0·30	1·471	4·90
0·40	1·978	4·95
0·50	2·544	5·09
0·75	4·071	5·42
	$BaCl_2$.	
0·0976	0·473°	4·85
0·1953	0·932	4·77
0·2929	1·413	4·82
0·4882	2·418	4·95
0·5858	2·945	5·03
	$MgCl_2$.	
0·0508	0·280°	5·51
0·1016	0·537	5·28
0·1525	0·771	5·06
0·2033	1·058	5·20

$MgCl_2$ (continued).

I.	II.	III.
0·2541	1·335°	5·25
0·3801	2·015	5·30
0·5082	2·762	5·43
0·6099	3·472	4·69

$CdCl_2$.

0·214	0·727°	3·39
0·322	1·022	3·18
0·429	1·298	3·03
0·643	1·832	2·85
0·858	2·329	2·72
1·072	2·947	2·65

$CaBr_2$.

0·04358	0·228°	5·24
0·08710	0·445	5·11
0·13065	0·664	5·07
0·17422	0·904	5·18
0·2613	1·368	5·23
0·3484	1·847	5·30
0·4355	2·397	5·50
0·5226	2·949	5·64

$BaBr_2$.

0·052	0·262°	5·04
0·103	0·503	4·88
0·155	0·773	4·98
0·207	1·035	5·00
0·259	1·308	5·05
0·310	1·592	5·13
0·414	2·147	5·19
0·517	2·741	5·30
0·621	3·447	5·55

$BaBr_2$.

0·10	0·556°	5·06
0·15	0·737	4·91
0·20	1·001	5·00
0·40	2·039	5·09
0·50	2·591	5·18

$MgBr_2$.

0·0517	0·277°	5·36
0·103	0·531	5·14
0·155	0·801	5·17
0·207	1·088	5·26

MgBr₂ (continued).

I.	II.	III.
0·310	1·690°	5·45
0·414	2·347	5·67
0·517	3·022	5·84

CdBr₂.

0·22	0·652°	2·959
0·44	1·213	2·757
0·66	1·738	2·633
0·88	2·277	2·587

It will be observed from the above that a minimum exists in the molecular lowerings produced by each of the above substances with the exceptions of cadmium chloride and bromide. The minimum appears for each of the above substances at a dilution of from 0·1- to 0·2-norm. Further, in fairly concentrated solutions the molecular lowering is as great or greater than the theoretical lowering if the dissociation of the substances was complete; i. e. if the molecules were completely broken down into ions.

Before offering any suggestion to account for these surprising results of Jones and Chambers, Knight and Caldwell measured the conductivities[1]) of these same solutions, especially for the concentrations at which the freezing-point minimum had manifested itself, to see whether a corresponding minimum in the molecular conductivity existed in any case. The conductivity results[2]), like the freezing-point results, were plotted as curves, and in no case was there the slightest evidence of any minimum in the former. The molecular conductivities increased regularly with increase in dilution from the most concentrated to the most dilute solution which was studied.

Jones and Chambers[3]) then offer the following suggestion to account for the facts observed. „In concentrated solutions these chlorides and bromides must take up a part of the water forming complex compounds with it, and thus removing it from the field of action as far as freezing-point lowering is concerned. The compound, formed by the union of a molecule of the chloride or bromide with a large number of molecules of water, which is propably very unstable, acts as a unit, or as one molecule in lowering the freezing-point of the remaining water. The total amount of water present, which is now active as solvent is,

[1]) Amer. Chem. Journ. **23**, 99 (1900).
[2]) Amer. Chem. Journ. **23**, 99 (1900).
[3]) Amer. Chem. Journ. **23**, 103 (1900).

however, diminished by the amount taken up by the chloride or bromide molecules. By assuming that a molecule of the halide is in combination with a large number of molecules of water, it is possible to explain all of the freezing-point results obtained.

The conductivity results, however, must also be taken into account. These show, unmistakably, a marked degree of dissociation even in the most concentrated solutions employed. There must, therefore, be a certain number of the molecules broken down into ions, either by the water acting as solvent, or by the water in combination with the molecules, just as salts are probably dissociated in their water of crystallization." It was then pointed out that there are a number of cases known where there is direct experimental proof that the molecules combine with water in the more concentrated solutions, and are then dissociated with increase in dilution.

This suggestion as to the possible condition of electrolytes in concentrated solutions should be sharply distinguished from the unfounded assumption that hydrates exist in dilute solutions.

Jones and Chambers state that[1] „we do not put forward the above suggestion to account for our results as a final statement of a theory, but only as tentative and subject to modification as new facts are brought to light."

It will be observed that the substances studied above are all more or less hygroscopic. It was thought for a time that perhaps this property of substances conditioned the existence of the minimum, or at least determined its magnitude. With this idea in mind Chambers and Frazer[2]), working in this laboratory, extended the above investigation to a number of other hygroscopic substances. Some of the results which they obtained are given below.

$CuSO_4$.

I.	II.	III.
0·476	0·714°	1·50
0·595	0·866	1·45
0·890	1·275	1·43
1·190	1·740	1·46

H_3PO_4.

0·118	0·274°	2·32
0·236	0·535	2·26
0·472	1·039	2·20

[1]) Amer. Chem. Journ. **23**, 105 (1900).
[2]) Amer. Chem. Journ. **23**, 512 (1900).

I.	II.	III.
0·944	2·143°	2·27
1·41	3·349	2·37
1·62	4·213	2·60
	HCl.	
0·051	0·185°	3·63
0·102	0·353	3·46
0·204	0·745	3·65
0·408	1·535	3·76
0·516	1·956	3·79
1·032	4·238	4·10
	CH_3COONa.	
0·058	0·211°	3·64
0·116	0·413	3·55
0·174	0·628	3·61
0·232	0·845	3·64
0·348	1·279	3·67
0·464	1·736	3·74
	CdI_2.	
0·133	0·314°	2·36
0·222	0·479	2·16
0·333	0·710	2·13
0·444	0·997	2·24
0·666	1·564	2·35
0·888	2·227	2·51
	SnI_2.	
0·027	0·140°	5·18
0·054	0·275	5·09
0·081	0·415	5·12
0·108	0·558	5·17
0·162	0·844	5·21
0·216	1·156	5·35
0·327	1·804	5·51
	$ZnCl_2$.	
0·0493	0·263°	5·33
0·0986	0·509	5·16
0·197	1·020	5·17
0·296	1·543	5·21
0·394	2·098	5·32
0·592	3·221	5·44

The seven substances investigated by Chambers and Frazer all show a well defined minimum in the molecular lowering of the freezing-point. The minimum occurs at from 0·1 to 0·2-norm. in hydrochloric acid, sodium acetate, strontium iodide and zinc chloride. It does not mani-

fest itself until a great concentration is reached in the cases of copper sulphate, phosphoric acid and cadmium jodide.

The above results are, then, in accord with those found by Jones and Chambers, and added several substances to those which were known to show a minimum in the molecular lowering of the freezing-point.

In an investigation carried out by Jones and Caldwell[1]) on the condition of double salts in solution, some results were obtained, incidentally, which bear on the problem in hand. They measured the freezing-point lowering produced by a number of simple and complex compounds, and found a minimum in the molecular depression in several cases. A few of their results are given below:

$CdSO_4$.

I.	II.	III.
0·1333	0·263°	1·93
0·2665	0·505	1·89
0·400	0·714	1·78
0·533	0·933	1·78
0·6664	1·175	1·73
0·9996	1·774	1·77
1·3328	2·526	1·89

$Pr(NO_3)_3$.

0·0475	0·284°	5·97
0·0950	0·543	5·71
0·1901	1·054	5·53
0·3801	2·184	5·74

$Pr(NO_3)_3 2 NH_4NO_3$.

0·06013	0·887°	14·79
0·12027	1·779	14·79
0·3006	3·637	12·09
0·6013	7·50	12·47
1·2027	16·50	13·71

K_2CdI_4.

0·0724	0·664°	9·17
0·01086	0·960	8·84
0·181	1·557	8·602
0·362	3·177	8·776
0·4344	3·878	8·927

These results show that cadmium sulphate, praseodymium nitrate, the double nitrate of ammonium and praseodymium, and potassium cadmium iodide, all manifest a well-defined minimum in the molecular

[1]) Amer. Chem. Journ. **25**, 349 (1901).

lowering of the freezing-point of water, and this minimum occurs at a dilution not widely removed from 0·2-norm.

It is obvious from the work already described that many electrolytes show the minimum in question, and most of them at approximately the same concentration. The molecular lowering of the freezing-point, which is produced by such substances, increases with the concentration from a certain point, as well as with the dilution. A question of very considerable interest is how long will the molecular lowering continue to increase as we increase the concentration, and what magnitude will it acquire in very concentrated solutions of very soluble electrolytes?

This question cannot be answered from any of the above work, since in no case had a very concentrated solution been used.

The present investigation was undertaken with the object of studying a much larger number of substances, to see whether the phenomenon of a minimum in the molecular lowering of the freezing-point was at all general, and more especially to see how great the molecular lowering would become at great concentration in the case of certain very soluble electrolytes. When this work was about half completed a paper appeared by W. Biltz[1]) describing an investigation along very similar lines. We were surprised and disappointed at the comparatively short time which we had been given to study this phenomenon which had been taken up for the first time systematically in this laboratory. This was especially the case after Jones and Chambers[2]) had stated, at the close of their paper that «we propose to extend this investigation to a much larger number of hygroscopic substances, to ascertain whether there is any relation between this property and abnormal freezing-point lowerings, such as those recorded in this paper.»

And Chambers and Frazer[3]) working with Jones, concluded their paper as follows: «It seems to us quite possible that work of the kind here described may help, if only a little, towards the understanding of concentrated solutions, and we may thus be able to find out why it is that the laws which obtain for dilute solutions do not hold in the more concentrated. It is with this hope in mind that further work along the above line will be done.»

In order to avoid a duplication of work on the part of W. Biltz

[1]) Diese Zeitschr. **40,** 185 (1902).
[2]) Amer. Chem. Journ. **23,** 105 (1900).
[3]) Amer. Chem. Journ. **23,** 520 (1900).

and ourselves, we were compelled to publish a preliminary notice[1]) of our work long before we had desired to do so.

Biltz studied the following substances: The chlorides of caesium, rubidium, potassium, ammonium, sodium, lithium, mercury, copper, zinc, manganese, nickel, cobalt and iron; the bromides of potassium, lithium, aluminium and copper, potassium sulphocyanate, potassium cyanide, potassium iodide, potassium fluoride, lithium nitrate and lithium iodide. The concentrations which he employed varied from 0·05-norm. to 1·5-norm. In most cases well-defined minima in the molecular lowering of the freezing-point were observed. There were, however, a number of exceptions discovered, such as potassium, lithium, and rubidium chlorides, potassium and alluminium bromides, potassium sulphocyanate, potassium cyanide and lithium iodide.

In all of this work the measurements were made with comparatively dilute solutions, the concentration employed being in no case greater than 1·5-norm.

Object of this investigation.

The object of this investigation as already stated, is to extend the work in this field by studying solutions of greater concentration by means of the freezing-point and conductivity methods. By applying these methods to a large number of substances differing widely in chemical and physical properties, it seems probable that some light might be thrown upon the problems presented by concentrated solutions, and that through such studies we may come to understand why the laws which obtain for dilute solutions fail completely when applied to solutions of greater concentration.

Apparatus.

Freezing-point apparatus.

The accompanying figure I shows the apparatus used in determining the freezing-points of the solutions. It will be seen to be essentially that devised by Beckmann. The thermometers used were made expressly for this work. They were of the Beckmann type, one having a range of twelve degrees, each degree being divided into fiftieths, the other having a range of twenty-five degrees, each degree being divided into twentieths. The thermometer with the greater range was employed when working with very concentrated solutions, which gave

[1]) Amer. Chem. Journ. 25 (1902).

a large depression, while the more finely divided instrument was used with the more dilute solutions.

The stirrer in the freezing tube consisted of a ring of stout platinum wire around which was wrapped a spiral of fine platinum wire. The size of the ring was such that when wrapped with the smaller wire it would just touch the walls of the freezing tube and thus hinder the formation



Fig. 1.

of an ice sheath. This device was found to give perfect satisfaction, and to be in every sense superior to the ordinary glass stirrer. The platinum stirrer was attached to a glass rod which passed closely through a glass tube in the cork of the freezing tube. In this way the movement of the stirrer was guided and cramping prevented. The freezing-tube consisted of a large test-tube of 80 ccm capacity. The

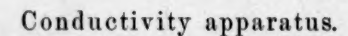
freezing tube was surrounded by a second glass tube giving an air space between the two of about a centimetre.

This outer tube was surrounded by the freezing mixture, which was contained in a large battery jar wrapped with felt to prevent radiation.

The freezing mixture was varied to suit the conditions, the solutions of lower concentrations freezing with a mixture of salt and ice, while those of great concentrations often required the use of crystallized calcium chloride and ice.

By means of a small electric hammer uniform and gentle blows were delivered on the top of the thermometer during the time of an observation, thus overcoming the friction of the mercury in the capillary.

To facilitate the reading of the thermometer a small lens magnifying several diameters was employed, and more intense illumination of the thermometer scale was obtained by means of a small incandescent lamp. A thermometer graduated to tenths served to indicate the temperature of the freezing-mixture, the effort being made to keep this only a few degrees lower than the freezing temperature of the solution under observation.



Conductivity apparatus.

The conductivity measurements were made by the well known Kohlrausch method, using the Wheatstone bridge, inductorium and telephone. Two types of cells were used. For the more dilute solutions the ordinary Arrhenius cell was employed, but for the very concentrated solutions a specially designed cell was used. The accompanying sketch (fig. 2) shows this cell in section.

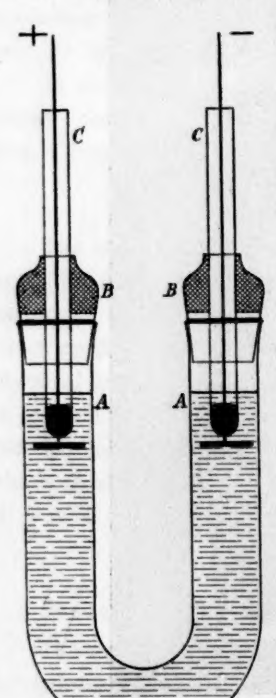


Fig. 2.

Each arm of the U-tube *AA* is 8 cm in length and 2·8 cm in diameter. The ground stoppers *BB* are filled with paraffine, which serves to hold the tubes *cc* rigidly in place, thus insuring a constant distance between the electrodes. Each stopper is numbered corresponding to a number placed on the ends of the U-tube, so that the electrodes should not be interchanged. Furthermore, by means of fine

vertical lines cut on each stopper and the necks of the U-tube, the electrodes could be returned to exactly the same positions each time. That there was no alteration in the distance between the electrodes was carefully established by a series of determinations of the cell constant on successive days, with the result that the differences were well within the limit of experimental error. The electrodes are of thick sheet platinum, and are 2·5 cm in diameter.

All of the conductivity measurements were made at 0^0. The bath by which the solutions were maintained at this temperature was prepared in the following manner:

A glass battery-jar was filled with finely crushed, pure ice to which was added a small volume of water. This jar was placed in a large water-bath, and the space between was packed with well-crushed ice. By this means it was found easy to maintain the solution in the conductivity cell within one-tenth of a degree of the true zero. The ice in the battery-jar was stirred occasionally, to insure the measurements being taken at 0.

At a later stage of the work it seemed very desirable to supplement the freezing-point and conductivity measurements with determinations of the boiling-point elevations and the refractive indices of some of the solutions.

For the former determinations the boiling-point apparatus devised by Jones[1]) was employed, while for the refraction measurements use was made of the well known Pulfrich refractometer.

With the exception of the pipettes the volumetric apparatus used was specially made and carefully calibrated for this investigation.

The volumetric apparatus employed consisted of a series of measuring flasks and a burette and a series of pipettes. The pipettes were never used in making the dilutions.

Solutions.

The method of preparing the solutions varied somewhat according to the substance employed, but, in general, it may be said that a solution of two or three gram-molecular weights to the liter was first made, and from this, by successive dilutions, the less concentrated solutions were obtained. Wherever possible the mother solution was made up by direct weighing. When this was not the case the solution was standardized either by gravimetric or volumetric methods.

Great care was taken to insure the accurate standardization of the

[1]) Amer. Chem. Journ. **19**, 581 (1897).

mother solution, and the dilutions were made with volumes large enough to minimize errors in burette readings and flask adjustments.

The water which was used as a solvent was of a high degree of purity. The ordinary tap water was first distilled in the laboratory still, and then redistilled from a dilute solution of chromic acid. This second distillate was then distilled a third time according to the method of Jones and Mackay[1]). The water thus obtained was preserved in a large bottle which previously had been subjected to most careful cleaning. The water showed an average conductivity of $2{\cdot}0 . 10^{-6}$.

Method.

Freezing-point method:

The practical details of the freezing-point method may be set forth most clearly by a description of the determination of the freezing-point of water, by which the zero-point of the thermometer was established prior to making any measurements upon solutions.

The freezing-tube was filled to a depth of 5 cm with pure distilled water, and the thermometer and stirrer inserted. The tube was then placed in a vessel containing ice and salt, and the stirrer agitated frequently until ice separates. The tube was removed and warmed until the ice just melted and then placed in the freezing-jacket, which was surrounded with finely crushed, dry ice to which had been added just enough salt to bring the temperature of the mixture to a few degrees below the freezing-point of the solvent, in this case zero.

The stirrer was agitated from time to time until freezing began when the stirring was continued vigorously and at the same time the electrical hammer set in action. The thermometer scale was illumined by the incandescent lamp, and the reading taken after the mercury column had remained stationary for about thirty seconds. It was almost always noticed that the solvent undercooled several degrees, and frequently necessary to add a small fragment of ice to induce freezing.

In the case of solutions the tendency to undercool was not so marked. Owing to the change in concentration due to the separation of ice, a correction was introduced. The determination of the freezing-point of the solvent as well as of any solution was repeated several times, and the mean of these results taken as the true freezing-point.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **19**, 83 (1897).

Conductivity method:

The solution was introduced into the conductivity cell, care being taken to avoid the collection of air bubbles on the electrodes, and the cell was then placed in the zero bath where it was allowed to remain for half an hour; this having been found to be sufficient time for the solution to acquire the uniform temperature of zero degrees. The conductivity was then determined by the well-known Kohlrausch method.

In the more concentrated solutions it was not found necessary to introduce a correction for the slight conductivity of the water.

Boiling-point method:

Care was taken to use this method only on days when the height of the barometer remained quite constant. The general method of carrying out a boiling-point measurement was employed, care being taken that the solutions boiled evenly, and that the thermometer was gently tapped before reading.

The boiling-point as recorded is the mean of a series of readings taken at intervals of thirty seconds, and with each determination is recorded the corresponding barometric height.

Refractivity method:

The determination of refractive indices was made with the refractometer of Pulfrich. Sodium light was employed and care was taken to have the solutions at uniform temperature. The readings were made to minutes of arc, and by means of the well known formula $n = \sqrt{N^2 - sin^2 i}$; the indices of refraction were calculated.

Sources of Error.

In order to freeze solutions of relatively great concentrations it was found necessary to do away with the refinements used in working with dilute solutions. This small source of error became manifest when the attempt was made to determine the freezing-points of solutions having concentrations less than half-normal. This error diminishes as the concentration increases.

It was further found to be quite impossible to use more than 30 ccm of solution; this limitation introducing another small source of error. The difficulty experienced in keeping at a minimum the difference between the temperature of the freezing-mixture and the freezing temperature of the solution was at times not slight. This was particularly noticeable when calcium chloride was used in the place of salt.

The correction introduced for the increase in concentration due to the separation of ice was the cause of some error. The amount of ice formed being a function of the degree of undercooling, it has been found practicable in working with dilute solutions to apply the correction formula $K = \frac{SU}{W}$ to the observed depression.

In this formula S is the specific heat of the liquid, U the undercooling observed and W the latent heat of fusion of the solvent. In more concentrated solutions, however, it is an open question whether this correction is more than an approximation. The solution continues to lose heat even after freezing commences, and the heat lost is therefore greater than that measured by the undercooling; and further, the latent heat of fusion is less for a concentrated solution than for the pure solvent, so that for a given degree of undercooling there results a greater formation of ice than would result with the pure solvent.

This point has been tested experimentally by Loomis[1]) while working with a 0·2-norm. solution of sodium chloride. Applying the correction-formula his solution appeared concentrated about 0·2 percent, whereas by actual determination of the change in concentration he found it to be concentrated 0·3 percent. Such an error would be greatly magnified when the formula is applied to solutions varying from normal to three times normal. Furthermore, the amount of undercooling is found to vary greatly with the same solution upon successive freezings. It has been observed with almost every solution that the degree of undercooling is governed by the amount of over-warming. This same point has been observed by Loomis[2]). This observer says: „Thus, one may effect almost any desired amount of overcooling by properly varying the degree of overwarming." There does not seem to be any reason for this. Furthermore, as is well known freezing can be induced by the introduction of a minute fragment of ice. Thus, it is evident that through this two-fold means of control of the degree of undercooling, marked bias can be given to the results. The effort has been made to avoid producing this error in the results. It must be stated, however that this correction term is by no means satisfactory, and that through its use some error has been introduced.

As has been stated two thermometers were employed in this in-

---

[1]) Phys. Rev. **1**, 283 (1893).
[2]) Phys. Rev. **1**, 283 (1893).

vestigation. One of these was graduated to fiftieths, while the other was divided into twentieths of a degree.

Estimation to hundredths of a degree was, therefore, the closest approximation that could be obtained.

The zero of the thermometer was determined each day before making any measurements on the solutions.

The errors in the conductivity measurements were so slight that no record of them need be made. The refractivity measurements are affected by an error due to inequality of temperature throughout 'a series of determinations. This, while in general small, manifests itself in one or two of the curves to quite a noticeable degree.

The boiling-point method contains several sources of error. The platinum cylinder surrounding the thermometer bulb may have produced slight differences in the concentration of the more concentrated solutions but to remove the cylinder introduces a two-fold error due to radiation and the cooled condensed solvent.

Furthermore, the extremely low boiling-point constant for water renders the accuracy of the method in the more dilute solutions not very great. Of course the changes in barometric pressure also increase the difficulties in making an accurate boiling-point determination. This latter difficulty, it may be remarked, is greater in this locality than on the continent of Europe, where the barometric pressure remains practically constant for hours. The method gave so much trouble that it was eventually discarded as incapable of throwing much light on the problem in hand.

One other source of error remains to be mentioned. In making up solutions of great concentrations where the dissolved substances cannot be weighed directly, the strengths of the solutions were determined by either gravimetric or volumetric methods.

In either case it was necessary to dilute some of the mother-solution at least one hundred times, and take from this diluted solution a sufficient volume for the determination. In this dilution and in the subsequent analytical operations some error is certain to enter, but it is certainly trivial in comparison with the errors previously discussed.

Tabulation of results.

In the tables of freezing-point measurements the symbols employed have the following significance:

m = concentration in gram-molecular normal.

s = observed freezing-point depression.
k = correction for change in concentration due to separation of ice.
Δ = corrected freezing-point depression.
$\frac{\Delta}{m}$ = molecular freezing-point depression.

Wherever possible the results of other observers in the region of greater dilution are given, since, as has been stated, the method employed for concentrated solutions does not give accurate results when applied to dilute solutions.

In the tables of boiling-point measurements:

m = molecular concentration.
Δ' = rise of boiling-point.

In the tables of conductivity measurements v denotes the volume and μ_v the molecular conductivity at 0^0. In the tables of refractivity measurements the notation has the following meaning:

m = concentration in gram-molecular normal.
x = observed angle.
n = index of refraction.

In the tables of boiling-point measurements the same notation is employed as in the tables for freezing-point methods.

The results are all expressed in curves (Fig. 3—13).

Hydrochloric acid, HCl(36·46).

The hydrochloric acid used was found to be free from impurities. A solution of approximately three-normal concentration was made up by means of the hydrometer. Its exact strength was then determined by diluting a measured volume one-hundred times, and titrating successive portions by means of potassium hydroxide. The potassium hydroxide solution used had been carefully standardized against sulphuric acid, which, in turn, had been standardized gravimetrically by precipitation as barium sulphate. From the data thus obtained the mother-solution was diluted with the proper volume of water to make it exactly three times normal, and this dilution was then checked by a series of titrations.

From the mother-solution a series of dilutions were made, thus giving the solutions required. It may be well to state that these diluted solutions were preserved in hard-glass bottles, which had been cleaned with chromic acid and steamed.

Freezing-point measurements.

m	$\frac{\Delta}{m}$ Loomis[1])	Jones[2])	Barnes[3])	Chambers and Frazer[4])
0·05	3·594	—	3.593	3·630
0·10	3·546	3·554	3·565	3·460
0·20	3·565	—	3·584	3·650
0·30	3·612	—	—	—
0·40	—	—	—	3·760

m	s	k	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
1·0	4·140	0·018	4·122	4·122
1·5	6·720	0·087	6·633	4·422
2·0	10·218	0·281	9·937	4·969
2·5	13·510	0·055	13·455	5·382
3·0	18·100	0·004	18·096	6·030

Conductivity measurements.

v	μ_v
2·000	216·50
1·000	200·32
0·667	182·35
0·500	170·19
0·400	152·38
0·333	141·87

Lithium chloride, *LiCl* (42·48).

The lithium chloride employed was obtained from Bender and Hobein. The concentration of the mother-solution was determined volumetrically by means of a standard solution of silver nitrate.

The dilutions were made in the usual manner.

Owing to the limited supply of this salt it was impossible to carry the determinations beyond normal concentration.

Freezing-point measurements.

m	s	k	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·06	0·250	0·010	0·240	4·067
0·12	0·450	0·010	0·440	3·667
0·24	0·865	0·003	0·862	3·592
0·59	2·245	0·003	2·242	3·800
1·18	4·800	0·001	4·799	4·066

[1]) Phys. Rev. 3, 276 (1896). [2]) Diese Zeitschr. 12, 628 (1893).
[3]) Trans. Roy. Soc. of Canada 6, Sec. 50.
[4]) Amer. Chem. Journ. 23, 515 (1900).

Conductivity measurements.

v	μ_v
16·95	53·75
8·47	50·42
4·22	46·76
1·67	42·28
0·88	35·58

Refractivity measurements.

m	x	n
0·06	67·22°	1·32438
0·12	67·16	1·32585
0·24	67·00	1·32711
0·59	66·21	1·33021
1·18	65·19	1·33526

Boiling-point measurements[1].

m	$\varDelta'$	Barom. Press.	$\frac{\varDelta'}{m}$
0·0135	0·130	constant	0·960
0·2584	0·245	„	0·950
0·5899	0·568	„	0·963
1·0500	1·063	„	1·010
1·6240	1·743	„	1·070

Ammonium chloride, NH_4Cl (53·53).

The salt used was obtained from Kahlbaum and was warranted to be chemically pure.

It was dried for several days in a desiccator over phosphorus pentoxide.

The 3-n., 2-n. and n. solutions were made up by direct weighing. The less concentrated solutions were made by diluting the normal solution. This method was pursued to avoid weighing such large masses of salt.

Freezing-point measurements.

	$\frac{\varDelta}{m}$	
m	Loomis[2])	Biltz[3])
0·04	3·50	3·39
0·05	3·48	—
0·10	3·434	—
0·20	3·396	—
0·26	—	3·39
0·40	3·393	—
0·54	—	3·41

[1]) Biltz, Diese Zeitschr. **40**, 208 (1902).

[2]) Phys. Rev. **3**, 276 (1896). [3]) Diese Zeitschr. **40**, 198 (1902).

m	s	k	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
1·0	3·75	0·020	3·730	3·730
2·0	7·55	—	7·550	3·775
3·0	11·70	—	11·700	3·900

Conductivity measurements.

v	μ_v
5·0	68·94
2·0	66·15
1·0	64·35
0·5	59·27
0·333	58·61

Refractivity measurements.

m	x	n
0·2	66° 55′	1·32750
0·5	66 18	1·33045
1·0	65 15	1·33559
2·0	63 20	1·34536
3·0	61 30	1·35508

Sodium chloride, *NaCl* (58·50).

The sodium chloride used was prepared from ordinary salt by precipitation from concentrated solution by means of hydrochloric acid gas. The salt thus obtained was washed with a little cold water, and was then dried at 120° in an air bath.

The 3-n., 2-n. and n. solutions were made up by direct weighing, the latter serving as the mother-solution for the lesser concentrations.

Freezing-point measurements.

m	$\frac{\Delta}{m}$ *Loomis*[1])	*Jones*[2])	*Biltz*[3])	*Kahlenberg*[4])
0·05	3·531	3·52	3·41	—
0·06	3·529	—	—	—
0·07	3·510	—	—	—
0·08	3·501	—	—	—
0·09	3·494	—	—	—
0·10	3·484	3·47	3·47	3·26
0·20	3·439	3·42	3·44	—
0·26	—	—	—	3·19
0·30	—	—	—	3·21
0·40	—	—	3·42	—
0·50	—	—	—	3·24

[1]) Phys. Rev. **1**, 279 (1893). [2]) Diese Zeitschr. **11**, 110 (1893).
[3]) Diese Zeitschr. **40**, 199 (1902). [4]) Journ. Phys. Chem. **5**, 353 (1901).

m	s	k	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·5	1·760	0·001	1·759	3·518
1·0	3·550	0·004	3·546	3·546
2·0	7·470	0·003	7·467	3·734
3·0	12·225	0·002	12·223	4·074

Conductivity measurements.

v	μ_v
5·000	51·84
2·000	48·62
1·000	47·16
0·500	43·14
0·333	36·59

Refractivity measurements.

m	x	n
0·2	67° 1′	1·32703
0·5	66 24	1·32997
1·0	65 26	1·33469
2·0	63 37	1·34389
3·0	61 59	1·35249

Boiling-point measurements[1]).

m	Δ'	Barom. Press.	$\frac{\Delta'}{m}$
0·1256	0·195	754·0 mm	1·552
0·2500	0·390	"	1·160
0·3793	0·598	"	1·576
0·5046	0·820	"	1·625
0·6299	1·031	"	1·637
0·8792	1·474	"	1·677
1·1409	1·970	"	1·726
2·0130	4·471	743·5 mm	2·221
3·1242	6·820	743·4 "	2·183

Potassium chloride, KCl (74·60).

The salt used was prepared by repeated crystallization from a fairly pure specimen. It was then dried for several days in an air-bath at 110°, and afterwards preserved in a desiccator over calcium chloride until it was used.

From the mother-solution prepared by direct weighing, the smaller concentrations were obtained by dilution.

[1]) Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. 5, 362 (1901).

Freezing-point measurements.

m	$\frac{\Delta}{m}$ *Loomis*[1])	*Jones*[2])	*Biltz*[3])
0·05	3·50	3·50	—
0·10	3·445	3·47	3·47
0·20	3·404	—	—
0·30	—	—	3·41
0·40	3·353	—	—
0·50	—	—	3·34
0·80	—	—	3·27

m	s	k	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·2	0·688	0·003	0·685	3·425
0·5	1·695	0·003	0·692	3·384
1·0	3·400	—	3·400	3·400
2·0	6·950	0·006	6·944	3·472
3·0	11·065	0·003	11·062	3·687

Conductivity measurements.

v	μ_v
20·0	72·37
10·0	69·53
5·0	68·71
2·0	65·21
1·0	61·07
0·5	60·98

Boiling-point measurements[4]).

m	Δ'	Barom. Press.	$\frac{\Delta'}{m}$
0·2122	0·293	737·6 mm	1·381
0·5124	0·700	"	1·366
0·9012	1·247	"	1·383
1·3990	2·004	"	1·432
2·0170	2·975	"	1·475
2·4160	3·653	"	1·512
2·7720	4·266	"	1·539
3·1840	5·009	"	1·570

Calcium chloride, $CaCl_2$ (110·8).

The salt was obtained in a well crystallized and nearly pure condition. It was dissolved in enough water to insure the solution having a concentration of at least 2·5-n. By means of several gravimetric determinations of calcium the exact strength of the mothersolution was ascertained.

[1]) Phys. Rev. 3, 276 (1896). [2]) Diese Zeitschr. 11, 110 (1893).
[3]) Diese Zeitschr. 40, 198 (1902).
[4]) Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. 5, 363 (1901).

It was then diluted to 2·5-n. and the calcium redetermined as a check. From this mother-solution the other solutions were prepared by dilution.

It may be noted at this point that owing to the extremely large depressions produced by concentrated solutions of this substance, it was necessary to employ crystallized calcium chloride and ice as the freezing mixture, and even then determinations beyond 2-n. were impossible.

Freezing-point measurements.

m	$\frac{\Delta}{m}$ Loomis[1])	Jones and Chambers[2])
0·05	4·85	—
0·10	4·80	4·98
0·20	4·84	4·96
0·30	—	5·02
0·40	—	5·16
0·50	5·19	5·26

m	s	k	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
1·0	6·350	0·005	6·345	6·345
1·5	11·300	0·004	11·296	7·531
2·0	17·875	0·008	17·867	8·934

Conductivity measurements.

v	μ_v
1·000	71·16
0·667	62·14
0·500	53·98
0·400	44·79

Strontium chloride, $SrCl_2$ (158·5).

The salt was purified by repeated crystallizations, and finally dried at 110°. It was preserved in a desiccator over calcium chloride until used.

The mother-solution was made up by direct weighing, and then analyzed for both strontium and chlorine as a check. The dilutions were made in the usual manner.

Freezing-point measurements.

m	$\frac{\Delta}{m}$ Loomis[3])	Jones and Chambers[4])
0·05	4·90	5·16
0·10	4·85	4·88
0·20	4·82	4·87
0·30	—	4·90
0·40	—	4·95
0·50	5·08	5·09

[1]) Phys. Rev. **4**, 298 (1897). [2]) Amer. Chem. Journ. **23**, 93 (1900).
[3]) Phys. Rev. **4**, 278 (1897). [4]) Amer. Chem. Journ. **23**, 94 (1900).

m	s	k	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
1·0	6·010	0·010	6·000	6·000
1·5	10·725	—	10·725	7·150
2·0	16·425	0·003	16·422	8·211

Conductivity measurements.

v	μ_v
2·000	84·26
1·000	74·57
0·667	63·01
0·500	55·26

Barium chloride, $BaCl_2$ (208·3).

The salt was obtained in a relatively pure condition. It was recrystallized several times, and then dried for some hours at 110° in an air-bath.

The mother-solution was made up by direct weighing and the lesser concentrations obtained by dilution. The slight solubility of the salt prevented the study of concentrations beyond 0·75-n.

Freezing-point measurements.

m	$\frac{\Delta}{m}$ Loomis[1])	$\frac{\Delta}{m}$ Jones and Chambers[2])
0·05	4·770	—
0·10	4·690	4·85
0·20	4·655	4·77
0·30	—	4·82
0·50	4·830	4·94

m	s	k	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·5	2·500	0·007	2·493	4·986
0·75	3·860	0·003	3·857	5·143

Conductivity measurements.

v	μ_v
20·000	116·05
10·000	103·79
4·000	95·94
2·000	89·24
1·333	85·27

[1]) Phys. Rev. **3**, 277 (1896).
[2]) Amer. Chem. Journ. **23**, 94 (1900).

Boiling-point measurements[1]).

m	Δ'	Barom. Press.	$\frac{\Delta'}{m}$
0.3397	0·208	752·8 mm	0·612
0·8290	0·496	„	0·598
1·3612	0·839	„	0·616
1·9868	1·293	„	0·651
2·7071	1·909	„	0·705
3·5036	2·517	„	0·718

Nitric acid, HNO_3 (63·05).

By means of the hydrometer and Lunge's tables a solution of approximately 3-n. acid was made up. This solution was then accurately standardized by means of potassium hydroxide, the same method being used as in the case of hydrochloric acid.

From the mother-solution thus prepared, the more dilute solutions were obtained.

Freezing-point measurements.

m	$\frac{\Delta}{m}$ Jones[2])	$\frac{\Delta}{m}$ Loomis[3])
0·05	3·71	3·51
0·10	3·53	3·50
0·20	—	3·48

m	s	k	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·5	1·840	0·018	1·822	3·644
1·0	3·850	0·054	3·796	3·796
1·5	5·980	0·042	5·938	3·959
2·0	8·425	0·015	8·410	4·205
2·5	11·125	0·079	11·046	4·418
3·0	14·058	0·150	13·908	4·636

Conductivity measurements.

v	μ_v
2·000	213·30
1·000	194·95
0·667	184·89
0·500	169·23
0·400	155·43
0·333	140·97

Lithium nitrate, $LiNO_3$ (69·07).

The sample of lithium nitrate used was obtained in well crystallized form. It was heated to 120° for several days in an air-bath, and was

[1]) Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. 5, 366 (1901).
[2]) Diese Zeitschr. 12, 623 (1893). [3]) Phys. Rev. 4, 282 (1897).

then allowed to cool in a desiccator over calcium chloride. When cool, the mother-solution was prepared by direct weighing of the salt, care being taken to make the weighing as expeditiously as possible after the removal of the salt from the desiccator.

Owing to the limited supply of this salt the mother-solution contained only one gram-molecule of dissolved substance in a liter.

Freezing-point measurements.

m	s	k	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·05	0·185	0·002	0·183	3·660
0·10	0·355	0·002	0·353	3·530
0·20	0·745	0·023	0·722	3·610
0·30	1·095	0·001	1·094	3·647
0·40	1·465	0·003	1·462	3·655
0·50	1·860	0·005	1·855	3·710
0·60	2·275	0·008	2·267	3·778
0·70	2·665	0·002	2·663	3·804
0·80	3·135	—	3·135	3·919
0·90	3·560	0·003	3·557	3·952

Conductivity measurements.

v	μ_v
20·00	50·00
10·00	47·56
5·00	45·91
3·33	44·05
2·50	43·90
2·00	42·50
1·67	40·81
1·43	39·91
1·25	39·89
1·11	37·74

Ammonium nitrate, NH_4NO_3 (80·12).

The salt was obtained in a comparatively pure condition, and was recrystallized several times. It was then dried at 100°, and preserved in a desiccator over calcium chloride.

The mother-solution was prepared by direct weighing, and from it the successive dilutions were made.

Freezing-point measurements.

m	$\frac{\Delta}{m}$ Loomis[1])
0·025	3·49
0·050	3.47
0·100	3·424
0·200	3·321

[1]) Phys. Rev. **3**, 279 (1896).

m	s	k	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·5	1·690	0·004	1·686	3·372
1·0	3·150	0·005	3·145	3·148
2·0	6·000	0·004	5·996	2·998
3·0	8·725	0·005	8·720	2·906

Conductivity measurements.

v	μ_v
20·0	67·49
10·0	65·05
5·0	63·44
2·0	60·26
1·0	54·97
0·5	52·81

Refractivity measurements.

m	x	n
0·05	67° 22′	1·32538
0·10	67 21	1·32585
0·20	67 3	1·32687
0·50	66 25	1·32989
1·00	65 24	1·33485
2·00	63 30	1·34449

Sodium nitrate, $NaNO_3$ (85·09).

The sample of sodium nitrate used was purified by repeated crystallizations. The purified salt was dried at 110°, in an air-bath, and preserved until required over calcium chloride in a desiccator.

The mother-solution was made up by direct weighing, and the other solutions obtained from this by dilution.

Freezing-point measurements.

m	$\frac{\Delta}{m}$ Loomis[1])
0·05	3·440
0·10	3·428
0·20	3·345

m	s	k	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
1·0	3·200	0·002	3·198	3·198
1·5	4·670	0·001	4·669	3·113
2·0	6·150	0·003	6·147	3·074
2·5	7·470	0·002	7·468	2·987
3·0	8·913	0·004	8·909	2·969

[1]) Phys. Rev. 3, 279 (1896).

Conductivity measurements.

v	μ_v
2·000	44·90
1·000	40·41
0·667	36·90
0·500	34·16
0·400	30·96

Potassium nitrate, KNO_3 (101·19).

The specimen of potassium nitrate was obtained in a fair state of purity. This was recrystallized until it no longer gave a flame-test for sodium. It was then dried for several days at 110° in an air-bath, after which it was preserved in a desiccator over calcium chloride until required for use.

The mother-solution was made up by direct weighing, and the remaining solutions made by dilution.

Freezing-point measurements.

m	$\frac{\Delta}{m}$ Loomis[1])
0·05	3·41
0·10	3·314
0·20	3·194

m	s	k	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·4	1·295	0·037	1·258	3·145
0·5	1·553	0·016	1·537	3·074
1·0	2·730	0·001	2·729	2·729

Conductivity measurements.

v	μ_v
2·000	53·20
1·000	49·97
0·667	46·30

Boiling-point measurements[2]).

m	Δ'	Barom. Press.	$\frac{\Delta'}{m}$
0·2789	0·248	741·1 mm	0·889
0·6058	0·518	„	0·855
0·9721	0·822	„	0·845
1·4798	1·207	„	0·815
2·1333	1·706	741·2 mm	0·795
2·7095	2·123	„	0·783

[1]) Phys. Rev. **3**, 279 (1896).
[2]) Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. **5**, 368 (1901).

Sulphuric acid, H_2SO_4 (98·08).

The acid used was free from the ordinary impurities.

By means of the hydrometer and Lunge's tables a solution approximately 3-n. was made up. A portion of this solution was then diluted a hundred times, and successive portions of this diluted solution were removed for titration with 0·2-n. potassium hydroxide. After the exact strenght of the solution was ascertained, it was diluted sufficiently to make the solution strictly 3-n.

This solution was then checked by several titrations. As has been said the potassium hydroxide solution used for the titration was standardized by means of 0·2-n. sulphuric acid, which had been standardized gravimetrically.

The dilutions from the mother-solution were made as usual.

Freezing-point measurements.

m	$\frac{\Delta}{m}$ Loomis[1])	Jones[2])	Barnes[3])
0·05	4·130	—	4·167
0·10	3·968	3·945	3·961
0·20	3·850	—	3·883

m	s	k	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·10	0·413	0·016	0·397	3·970
0·30	1·180	0·024	1·156	3·853
0·50	2·040	0·023	2·017	4·034
1·00	4·203	0·014	4·189	4·189
1·50	7·450	0·007	7·443	4.962
2·00	11·300	0·004	11·296	5·648
2·50	16·275	—	16·275	6·510

Conductivity measurements.

v	μ_v
2·000	277·30
1·000	253·44
0·667	221·25
0·500	199·42
0·400	178·79
0·333	155·29
0·286	135·00
0·250	118·86
0·222	100·21
0·200	86·97

[1]) Rhys. Rev. 1, 281 (1893). [2]) Diese Zeitschr. 12, 628 (1893).
[3]) Trans. Roy. Soc. of Canada 6, Sec. III, 50.

Ammonium sulphate $(NH_4)_2SO_4$ (114·14).

The salt used was purified by several recrystallizations. It was dried at 100° in air-bath, and was then preserved in vacuo over sulphuric acid until required.

The mother-solution was made up by direct weighing, and the lesser concentrations obtained by dilution.

Freezing-point measurements.

m	*s*	*k*	*Δ*	$\frac{\Delta}{m}$
0·05	0·025	0·001	0·024	4·80
0·10	0·475	0·006	0·469	4·69
0·20	0·825	0·007	0·818	4·09
0·50	1·975	0·006	1·969	3·94
1·00	3·725	0·039	3·686	3·69
1·40	5·200	0·067	5·133	3·67

Conductivity measurements.

v	μ_v
20	100·60
10	95·84
5	86·15
2	80·08
1	72·55
0·71	69·30

Refractivity measurements.

m	*x*	*n*
0·05	67° 15′	1.32593
0·10	67	1·32711
0·20	66 45	1.32829
0·50	65 42	1·33338
1·00	64 7	1·34131
1·40	62 49	1·34807

Sodium sulphate, Na_2SO_4 (142·16).

The salt used was obtained from Kahlbaum. It was in the form of the decahydrate, and was found to be chemically pure.

It was heated to 120° for several days, and was then removed from the air-bath and finely pulverized in a mortar, after which it was placed over sulphuric acid in a vacuum desiccator until required. The mother-solution was made up by direct weighing.

Owing to the formation of the hydrate upon cooling, it was found impossible to extend the observations on the freezing-point beyond 2-n. concentration.

Freezing-point measurements.

m	$\frac{\Delta}{m}$ Loomis[1])
0·05	4·590
0·10	4·340
0·20	4·071
0·30	3·875

m	s	k	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·50	1·850	0·011	1·839	3·678

Conductivity measurements.

v	μ_v
20·0	93·06
10·00	84·92
5·00	73·09
2·00	60·54
1·00	47.13
0·67	36·82
0·50	28·54

Refractivity measurements.

m	x	n
0·05	67° 13′	1·32609
0·10	66 58	1·32727
0·20	66 30	1·32949
0·50	65 20	1·33518
1·00	63 37	1·34389
1·50	62 05	1·35195
2·00	60 43	1·35934

Boiling-point measurements.

m	Δ'	Barom. Press.	$\frac{\Delta'}{m}$
0·05	0·050	763·0 mm	1·00
0·10	0·105	763·1 „	1·05
0·20	0·235	763·3 „	1·17
0·50	0·531	763·5 „	1·06
1·00	1·064	763·5 „	1·06
1·50	1·748	765·0 „	1·07
2·00	2·085	764·8 „	1·04

Potassium sulphate, K_2SO_4 (174·06).

The specimen of salt used was dried for several days in the air-bath at a temperature of 120°, and was then preserved in a desiccator over sulphuric acid until required.

[1]) Phys. Rev. **3**, 277 (1896).

The mother-solution was made up by direct weight.

Owing to the relatively slight solubility of this salt, it was impossible to extend the freezing-point observations beyond 0·3-n.

It is also worthy of note at this point that the refractive indices for solutions of sodium and potassium sulphates are nearly identical, as may be seen from the curves.

Preezing-point measurements.

	$\frac{\Delta}{m}$	
m	*Loomis*[1]	*Jones*[2]
0·05	4·540	4·61
0·10	4·317	4·28
0·20	4·067	—
0·30	3·891	—

Conductivity measurements.

v	μ_v
20	118·89
10	109·79
5	98·88
2	88·93

Refractivity measurements.

m	*x*	*n*
0·05	67° 12′	1·32616
0·10	66 57	1·32735
0·20	66 30	1·32949
0·50	65 20	1·33518

Sodium carbonate, Na_2CO_3 (106·1).

The salt was dried for twenty-four hours over sulphuric acid in vacuo. The solutions were made up by direct weighing and dilution. Owing to the separation of the hydrate, freezing-point measurements beyond 0·2-n. were impossible.

Freezing-point measurements.

	$\frac{\Delta}{m}$	
m	*Loomis*[3]	*Jones*[4]
0·05	4·640	4·67
0·10	4·416	4·45
0·20	4·170	—

m	*s*	*k*	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·5	1·883	0·001	1·882	3·764

[1]) Phys. Rev. **3,** 277 (1896).
[2]) Diese Zeitschr. **11,** 527 (1893).
[3]) Phys. Rev. **3,** 278 (1896).
[4]) Diese Zeitschr. **12,** 623 (1893).

Conductivity measurements.

v	μ_v
20	85·80
10	76·80
5	66·90
2	53·10
1	39·14
0·5	24·53

Refractivity measurements.

m	x	n
0·05	67° 14′	1·32601
0·10	66 57	1·32735
0·20	66 29	1·32957
0·50	65 12	1·33584
1·00	63 20	1·34536
2·00	60 13	1·36209

Boiling-point measurements.

m	Δ'	Barom. Press.	$\frac{\Delta'}{m}$
0·05	0·053	763·5 mm	1·060
0·10	0·132	763·7 „	1·320
0·20	0·258	763·8 „	1·290
0.50	0·538	764·3 „	1·176
1·00	0·947	765·3 „	0·947
2·00	1·747	771·5 „	0·874

Potassium carbonate, K_2CO_3 (138·3).

The specimen used was one of Kahlbaum's chemically pure preparations. It was dried for six days in vacuo over sulphuric acid. The mother-solution was made up by direct weighing and the lesser concentrations were obtained by dilution.

Freezing-point measurements.

m	$\frac{\Delta}{m}$ *Loomis*[1])	*Jones*[2])
0·05	4·710	4·75
0·06	—	4·75
0·10	4·540	4·62
0·20	4·385	—

m	s	k	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·4	1·728	0·045	1·683	4·208
1·0	4·383	0·008	4·375	4·375
2·0	9·725	0·015	9·710	4·855

[1]) Phys. Rev. **3**, 278 (1896). [2]) Diese Zeitschr. **12**, 623 (1893).

Conductivity measurements.

v	μ_v
20	114·04
10	104·34
5	95·54
2·5	87·05
1	74·25
0·5	61·57

Refractivity measurements.

m	x	n
0·05	67° 10′	1·32632
0·10	66 54	1·32758
0·20	66 26	1·32980
0·40	65 35	1·33395
1·00	63 18	1·34553
2·00	60 12	1 36219

Boiling-point measurements.

m	Δ'	Barom. Press.	$\frac{\Delta'}{m}$
0·05	0·055	765·5 mm	1·100
0·10	0·102	765·5 „	1·020
0·20	0·194	765·2 „	0·970
0·40	0·378	765·0 „	0·945
1·00	1·080	764·5 „	1·080
2·00	2·680	764·5 „	1·340

Phosphoric acid, H_3PO_4 (98·03).

The acid was obtained in a well crystallized condition. It was dissolved in pure water and the strength of the solution determined by means of gravimetric analysis, the phosphoric acid being weighed as magnesium pyrophosphate.

The analysis was checked by means of a pyknometric determination of its specific gravity.

Here, as in all similar cases, care was taken to dilute an appreciable volume of the mother-solution, and to employ a large volume of the diluted solution for the analysis.

From the standardized mother-solutions the lesser concentrations were obtained by dilution.

Freezing-point measurements.

m	$\frac{\Delta}{m}$ *Loomis*[1])	*Jones*[2])
0·05	2·490	—
0·06	—	2·65
0·10	2·358	2·35
0·15	—	2·32
0·20	2·249	—

[1]) Phys. Rev. 3, 279 (1896). [2]) Diese Zeitschr. 12, 623 (1893).

m	*s*	*k*	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·52	1·138	0·027	1·111	2·137
1·04	2·475	0·007	2·468	2·373
2·08	5·408	0·010	5·398	2·595
3·12	9·463	0·008	9·455	3·030

Conductivity measurements.

v	μ_v
15·39	82·18
7·68	62·06
3·85	50·38
1·92	42·92
0·96	37·70
0·48	34·89
0·32	33·16

Refractivity measurements.

m	*x*	*n*
0·065	67° 18′	1·32570
0·130	67 12	1·32616
0.260	66 55	1·32750
0·520	66 30	1·32949
1·040	65 39	1·33362
2·080	64 00	1·34191
3·120	62 30	1·34974

Potassium di-hydrogen phosphate, KH_2PO_4 (136·17).

The specimen used was found to be chemically pure. It was dried in an air-bath for three days at 100°, and was then preserved in vacuo over sulphuric acid. The mother-solution was made up by direct weighing and the lesser concentrations obtained by dilution.

Owing to the slight solubility of the salt it was found to be impossible to extend the freezing-point measurements beyond normal concentration.

Freezing-point measurements.

m	$\frac{\Delta}{m}$ *Loomis*[1])
0·01	3·58
0·02	3·60
0·05	3·48
0·10	3·37
0·20	3·22

[1]) Phys. Rev. **4**, 284 (1897).

m	s	k	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·5	1·525	—	1·525	3·050
1·0	2·800	0·020	2·780	2·780

Conductivity measurements.

v	μ_v
20·0	51·00
10·0	46·71
5·0	42·45
2·0	38·24
1·0	32·21
0·667	26·98

Refractivity measurements.

m	x	n
0·05	67° 15′	1·32593
0·10	67 00	1·32711
0·20	66 45	1·32829
0·50	65 50	1·33272
1·00	64 25	1·33978
1·50	63 10	1·34623

Sodium hydroxide, *NaOH* (40·06).

The mother-solution of sodium hydroxide was made from a chemically pure specimen. The exact strength of the solution was determined by titration with 0.2-n. sulphuric acid, care being taken to work with volumes sufficiently large to minimize errors in dilution and burette readings. The more dilute solutions were prepared by diluting the mother-solutions. The solutions were used as soon as possible after preparation to avoid error, owing to the solvent action of the alkali on the glass of the containing bottles, and to the absorption of carbon dioxide from the air.

Freezing-point measurements.

	$\frac{\Delta}{m}$	
m	*Loomis*[1])	*Jones*[2])
0·02	3·46	—
0·05	3·45	3·56
0·10	3·41	3·42
0·20	3·41	—

m	s	k	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·52	2·175	0·026	2·149	3·466
1·24	4·492	0·043	4·449	3·588
1·86	7·175	0·036	7·139	3·838
2·48	9·775	0·010	9·765	3·937

[1]) Phys. Rev. 4, 282 (1897). [2]) Diese Zeitschr. 12, 623 (1893).

Conductivity measurements.

v	μ_v
16·0	117·00
8·0	115·00
2·0	104·00
0·81	93·46
0·54	80·08
0·40	71·43

Potassium hydroxide, *KOH* (56·0).

Chemically pure potassium hydroxide from alcohol was used in the preparation of the mother-solution. The concentration of this original solution was determined by titration with 0·2-n. sulphuric acid, and the dilutions made in the usual manner. The same precautions were taken as with sodium hydroxide, to prevent the solutions from becoming contaminated with silicates and carbonates.

Freezing-point measurements.

m	$\frac{\Delta}{m}$ Loomis[1])	$\frac{\Delta}{m}$ Jones[2])
0·05	3·44	3·58
0·10	3·43	3·47
0·20	3·43	—

m	s	k	Δ	$\frac{\Delta}{m}$
0·5	1·810	0·002	1·808	3·616
1·0	3·920	0·039	3·881	3·881
1.5	5·975	0·011	5·964	3·976
2·0	8·492	0·006	8·486	4·243
2·5	11·308	0·006	11·302	4·521

Conductivity measurements.

v	μ_v
16·0	125·30
8·0	122·80
2·0	118·40
1·0	113·33
0·667	106·35
0·500	101·15
0·400	97·40

Summary.

From the work previous to this investigation and from the data here presented, it is seen that with but few exceptions electrolytes in

[1]) Phys. Rev. 4, 282 (1897). [2]) Diese Zeitschr. 12, 623 (1893).

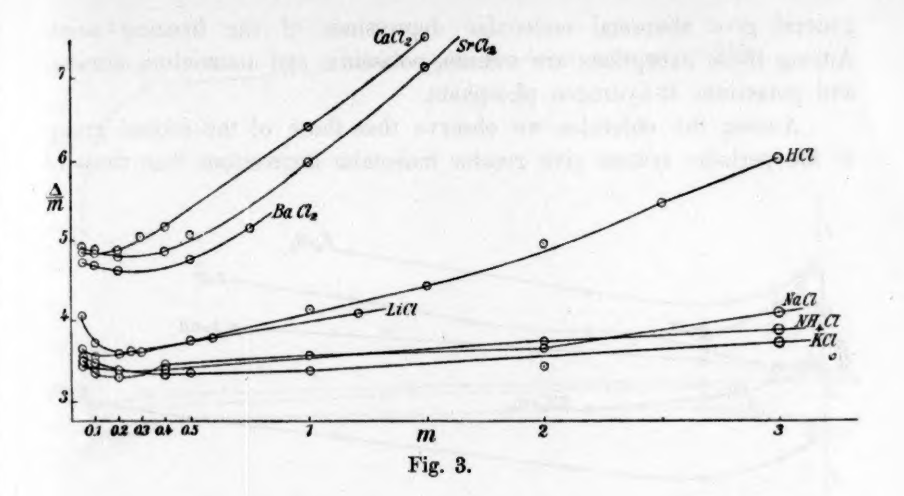


Fig. 3.

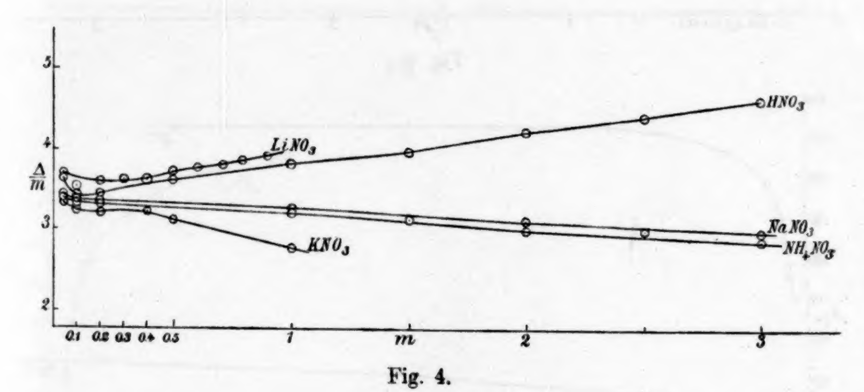


Fig. 4.

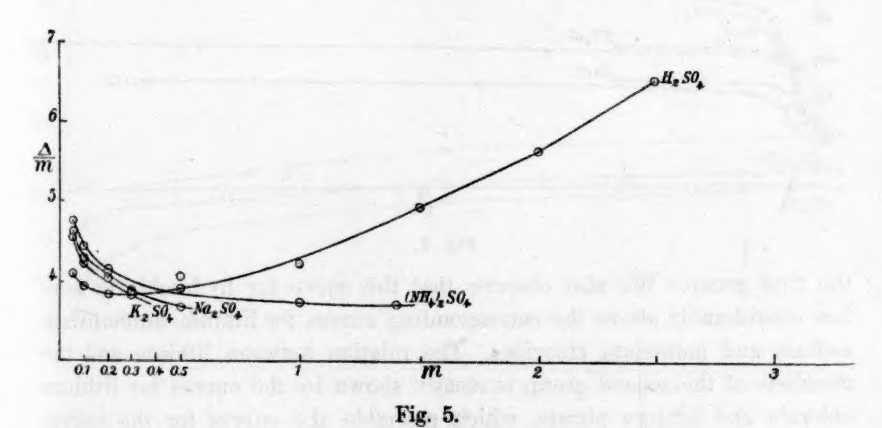


Fig. 5.

general give abnormal molecular depressions of the freezing-point. Among these exceptions are sodium, potassium and ammonium nitrates, and potassium di-hydrogen phosphate.

Among the chlorides we observe that those of the second group in the periodic system give greater molecular depressions than those of

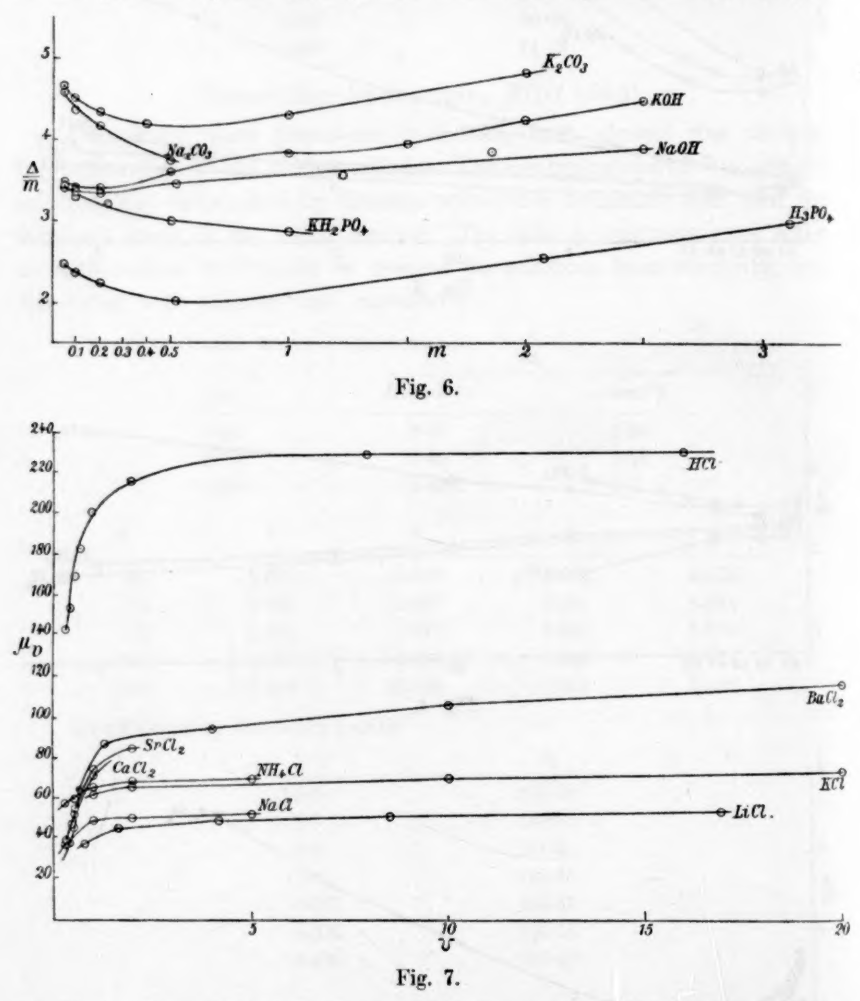
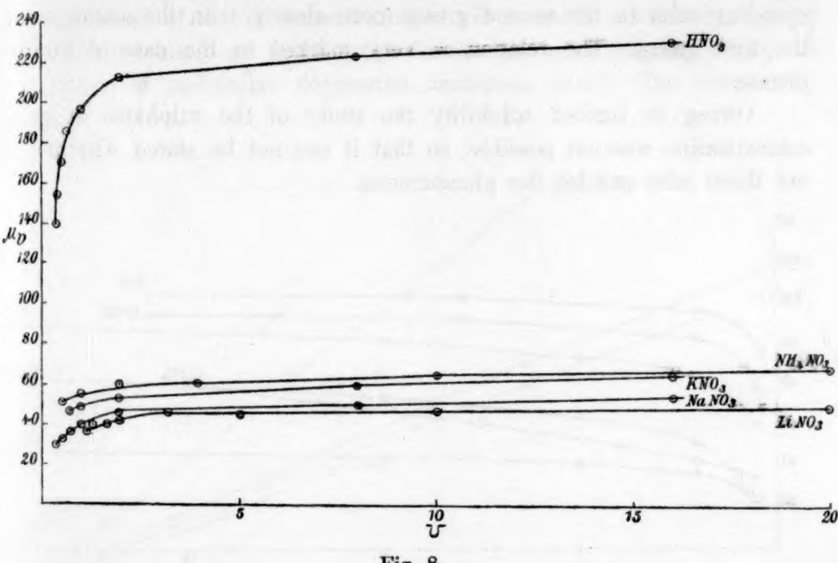


Fig. 6.

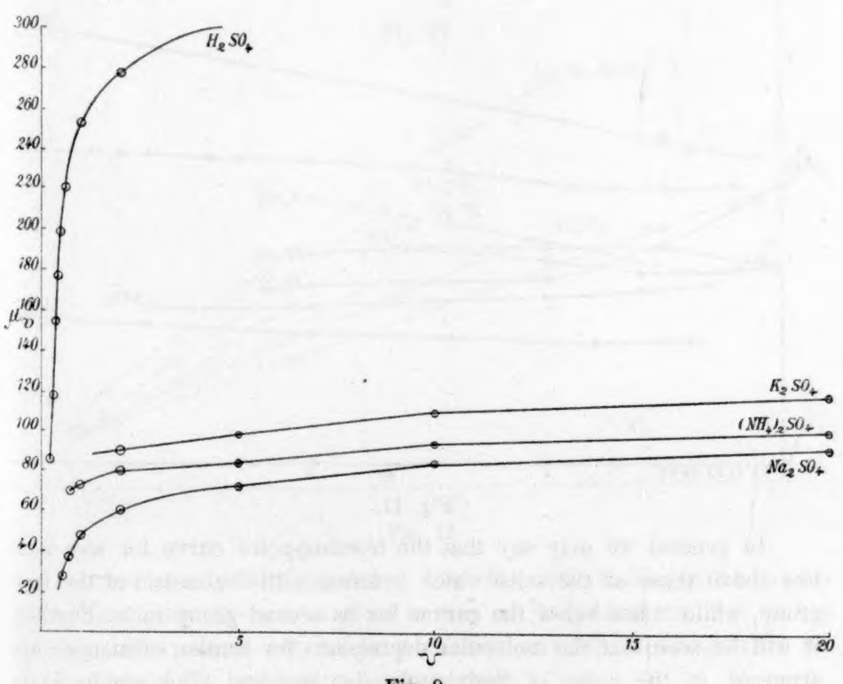
Fig. 7.

the first group. We also observe that the curve for hydrochloric acid lies considerably above the corresponding curves for lithium, ammonium, sodium and potassium chlorides. The relation between lithium and the members of the second group is clearly shown by the curves for lithium chloride and lithium nitrate, which resemble the curves for the corre-



HNO3
NH4NO3
KNO3
NaNO3
LiNO3
μv
v

Fig. 8.



H2SO4
K2SO4
(NH4)2SO4
Na2SO4
μv
v

Fig. 9.

sponding salts in the second group more closely than the analogues of the first group. The relation is very marked in the case of lithium nitrate.

Owing to limited solubility the study of the sulphates at great concentration was not possible, so that it can not be stated whether or not these salts exhibit the phenomenon.

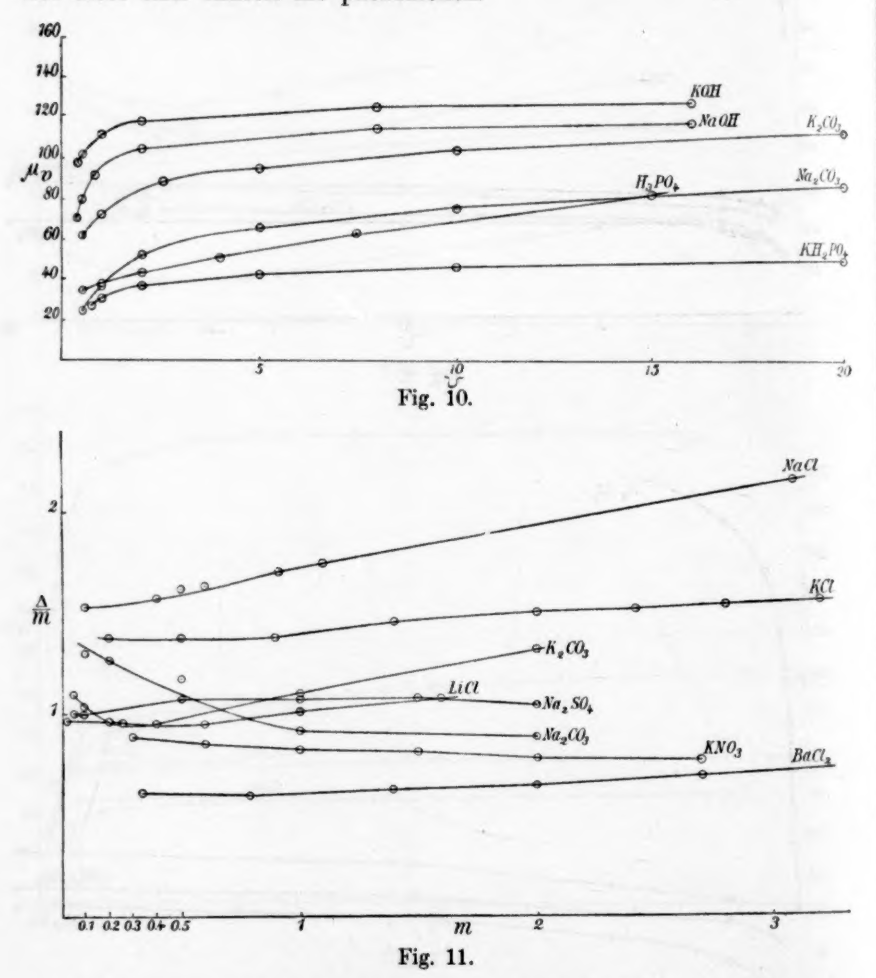


Fig. 10.

Fig. 11.

In general we may say that the freezing-point curve for any acid lies above those of the salts which it forms with the metals of the first group, while it lies below the curves for its second group salts. Further, it will be seen that the molecular depressions for similar substances are arranged in the order of their molecular weights. The conductivity

curves for all of the substances studied are perfectly normal throughout, showing absolutely no peculiarities in the region of dilution where the minimum of molecular depression manifests itself. The refractivity

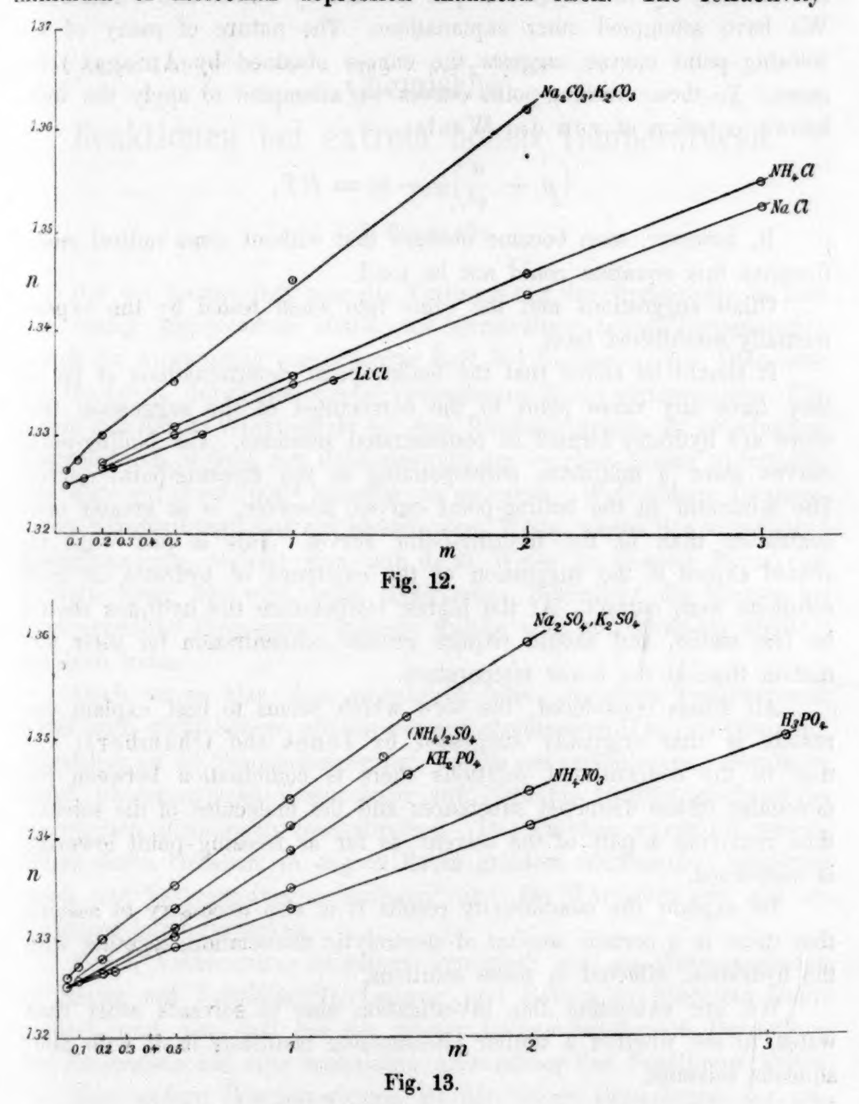


Fig. 12.

Fig. 13.

curves are nearly straight lines. In the few boiling-point curves which are given there is a more or less marked minimum, but as has already been pointed out, no great reliance can be placed upon the results obtained by the boiling-point method.

Conclusion.

The results obtained in this investigation can all be explained satisfactorily by the suggestion put forward by Jones and Chambers. We have attempted other explanations. The nature of many of the freezing-point curves suggests the curves obtained by Amagat[1]) for gases. To these freezing-point curves we attempted to apply the well-known equation of van der Waals:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

It, however, soon became obvious that without some radical modifications this equation could not be used.

Other suggestions met the same fate when tested by the experimentally established facts.

It should be added that the boiling-point determinations as far as they have any value point to the correctness of the suggestion that there are hydrates formed in concentrated solutions. The boiling-point curves show a minimum corresponding to the freezing-point curves. The minimum in the boiling-point curves, however, is at greater concentration than in the freezing-point curves. This is just what we should expect if the suggestion of the existence of hydrates in such solutions were correct. At the higher temperature the hydrates should be less stable, and should require greater concentration for their formation than at the lower temperature.

All things considered, the view which seems to best explain our results is that originally suggested by Jones and Chambers; viz. that in the concentrated solutions there is combination between the molecules of the dissolved substances and the molecules of the solvent, thus removing a part of the solvent as far as freezing-point lowering is concerned.

To explain the conductivity results it is also necessary to assume that there is a certain amount of electrolytic dissociation, together with the hydration, effected in these solutions.

We are extending this investigation also to solvents other than water, to see whether a similar phenomenon manifests itself with non-aqueous solvents.

---

1) Ann. Chim. Phys. [5] **19**, 379 (1880).

Chemical Laboratory, Johns Hopkins University,
January 1903.

Chemische
Reaktionen bei extrem hohen Temperaturen.

Von

C. Zenghelis.

Bis vor kurzer Zeit war die Verbrennung der Brennstoffe in Luft das einzig angewendete Mittel zur Erreichung hoher Temperaturen. Durch die Anwendung vorerwärmter Luft, bei Siemensschen Öfen oder bei Hochöfen, durch die rasche Verbrennung leicht verbrennlicher Elemente mit hohem Wärmeeffekt bei dem Bessemerprozess, ist es gelungen, Temperaturen, welche den Schmelzpunkt des weichen Eisens übertreffen und sich auf etwa 2000° belaufen, zu erzeugen. Weit höhere Temperaturen bekommt man nur auf elektrischem Wege, wegen der ungeheuern Energiemengen, welche man auf diese Weise in kleinem Raum entwickeln kann. So wird beim elektrischen Bogenlicht die höchste bis jetzt erreichte Temperatur erzeugt, welche man auf 3000 bis 4000°[1]) schätzen kann.

Doch ist es klar, dass es möglich wäre, dieselben Temperaturen, wenn auch nicht höhere, ebenso gut auf chemischem Wege zu erreichen. Zweifellos ist die Sonnentemperatur, welche von verschiedenen Forschern durch photometrische Bestimmung auf 7000 bis 10000° geschätzt ist, chemischen Reaktionen zuzuschreiben. Das Problem würde im wesentlichen darin bestehen, in engem Raum grössere Stoffmengen möglichst rasch zur Verbrennung zu bringen, und die Wärmeverluste auf ein Minimum herabzudrücken.

Durch Verbrennung in reinem Sauerstoff wird an Wärmeverlusten in Bezug auf Schnelligkeit, Leitung und Ballast in höchstem Grade gespart, und man darf bei der immer billiger werdenden Darstellung des Sauerstoffs auf eine technische Anwendung des Verfahrens hoffen.

Von andern Wärmeverlusten ist der durch Dissociation der gasförmigen Verbrennungsprodukte nicht der unbedeutendste. Wegen der Dissociation kann man durch Verbrennung des reinsten Kohlenstoffs

---

[1]) Le Chatelier, Journ. de Physique, 1. Mai 1892.

keine höhere Temperatur als von höchstens 2500° erreichen. Höher als bis zu diesem Grade ist auch Reklinhausen nicht gekommen, welcher Retortengraphit in seinem Ofen in Sauerstoff verbrannte, trotzdem sich theoretisch die Verbrennungstemperatur des Kohlenstoffs in Sauerstoff auf rund 10 000° beläuft.

Dagegen ist es neuerdings gelungen, durch die mittelbare Verbrennung des Aluminiums, mittels verbundenen Sauerstoffs, eine höhere Temperatur zu bekommen, nämlich etwa 2000—3000°, und dass trotzdem der Wärmeeffekt, theoretisch berechnet, um 10000 Kalorien pro Kilogramm kleiner ist als bei der Verbrennung der Kohle.

Dieses günstige Resultat ist vor allem dem festen Zustand des Verbrennungsproduktes zuzuschreiben, wodurch Befreiung von dem Dissociationsverluste und Konzentrierung der Verbrennung in engerm Raum bewirkt wird.

Zwar könnte man bei der Verbrennung des Aluminiums in Sauerstoff, wegen des viel höhern Wärmeeffektes, sowie wegen der engern Konzentrierung der Verbrennung, eine viel höhere Temperatur erreichen, da das Endprokukt, einfaches Aluminiumoxyd, nicht wie bei dem Goldschmidtschen Verfahren mit irgend einem andern Metall gemischt ist.

Theoretisch berechnet, unter der allerdings falschen Annahme, dass die spezifische Wärme der Oxyde, auch bei den höchsten Temperaturen konstant bleibe, kommt man für die Verbrennung des Aluminiums in der Mischung mit Eisenoxyd zu 5750°, für die in Sauerstoff dagegen zu 19800°[1]). Nimmt man eine Analogie zwischen der berechneten und der praktisch erreichten Temperatur an, so müsste man auf eine Temperatur von etwa 10000° warten, da man bei dem Goldschmidtschen Verfahren praktisch auf die Hälfte des berechneten Wertes gekommen ist. Doch müsste man eigentlich verhältnismässig grössere Wärmeverluste erwarten, besonders, weil bei einer höhern Temperatur sich eine grössere Menge von Wärmeenergie in Lichtenergie umwandeln würde. In jedem Falle jedoch sollte die Temperatur eine viel bedeutendere sein.

Bei der einfachen Einrichtung meines Laboratoriums habe ich auch mit einfachen Mitteln in diesem Sinne experimentiert. Ich schüttete nach und nach Aluminiumpulver in einen gewöhnlichen hessischen Tiegel und verbrannte es in Sauerstoff, welches ich auf einem Gasometer, mit verhältnismässig hohem Druck, durch eine weite Glasröhre

---

[1]) Bei dieser Berechnung ist die spezifische Wärme des Eisens, sowie der andern Stoffe, der Vergleichung wegen bei gewöhnlicher Temperatur angenommen. Würde dieselbe bei 1000° (nach Pionchon spezifische Wärme = 0·218) genommen, so würde man im erstern Falle statt 5750 nur 4165°, im zweiten 13050° finden.

zuführte. Der Tiegel war vorher in einem Zinkofen, oder besser Koksfeuer, bis zur starken Glut erhitzt, wobei das Aluminium, bei dem Einströmen des Sauerstoffs, verbrannte. Auch bei nicht vorher erhitztem Tiegel kann die Verbindung mit Sauerstoff durch Entzündung mittels brennenden Magnesiums stattfinden, doch ist dann natürlich die Erscheinung viel weniger lebhaft.

Aluminium kochte und verbrannte zischend, wobei ein Teil des gebildeten Oxyds schmolz, und es verdampfte sogar, indem sich feines Aluminiumoxydsublimat auf der Glasröhre absetzte. Die erreichten Resultate werde ich kurz erwähnen.

Starkes Platinblech, in kleinen Mengen in den Tiegel geworfen, schmolz und verdampfte sofort mit Heftigkeit, und nur ein kleiner Teil von demselben, 26, resp. 30·5%, wurde später in dem Inhalt des erkalteten Tiegels gefunden. Magnesia und Kalk in gepresster Pulverform und in kleinen Portionen, bei der raschen Verbrennung, hineingeworfen, schmolzen sofort und verdampften teilweise, während der grösste Teil sich, wie aus der Analyse hervorging, mit Aluminiumoxyd zum Calciumaluminat und Magnesiumaluminat verwandelte.

Verbrannte ich auf einer und derselben Seite des Tiegels schnell einige Gramme Aluminiumpulver, so wurde der Tiegel an dieser Stelle zum Schmelzen gebracht und zeigte daselbst ein Loch.

Bei dem entstehenden intensiv hellem weissem Licht gelangen mir scharfe Momentaufnahmen.

Unverbrannt gebliebenes Aluminium, bei rascher Hinzufügung des Aluminiumpulvers, schmilzt zu Kugeln, welche selbst im Innern einen Härtegrad von $7^1/_2$—8 zeigen.

Nachdem das Aluminium während einiger Sekunden im Sauerstoffstrom weissglühend verbrannte, wurde der Sauerstoff durch Stickstoffstrom ersetzt. Es vereinigte sich sofort mit demselben zu Aluminiumnitrit, und die Temperatur sank wegen der endothermen Reaktion.

Nach Zusetzung von neuem Aluminium und Zuleitung von Sauerstoff, auf sehr kurze Zeit, und dann wieder von Stickstoff und sofort, verblieb endlich eine hellgraue Masse, welche aus unverbranntem Aluminium, Aluminiumoxyd und Aluminiumnitrit bestand. Dieselbe mit Wasser leicht erwärmt, enwickelte Ammoniak neben andern Wasserstoffverbindungen, wie ich aus dem Geruch, welcher an den des unreinen Acetylens erinnerte, schliessen konnte. Ammoniak wurde durch Alkalizusatz rasch entfernt und analytisch bestimmt. Durch wiederholte Versuche ist es mir gelungen, 38·57% des verbrauchten Aluminiums so in Aluminiumnitrit zu verwandeln.

Aluminiumnitrit, und zwar in ziemlich bedeutender Menge (5—10%), bildete sich fast immer während der Erkaltung des Tiegels. Das kommt wahrscheinlich daher, dass ein Teil des Aluminiums, bei der raschen Verbrennung, unverbrannt bleibt, und dieses verbindet sich, wie bekannt, beim Erkalten mit dem Stickstoff der Luft.

Hocherhitztes Aluminium brennt, wie bekannt, in Wasserdampf, leitet man nun überhitzten Wasserdampf[1]) über so in hessischen Tiegeln verbranntes Aluminium, so geschieht die Verbrennung fast explosionsartig. Es verbrennt ebenfalls in Stickoxydul, doch nicht viel heftiger als in der Luft, weil bei der Verbrennung, zur Verbindung des Aluminiums mit dem Stickstoff, eine bedeutende Wärmemenge verbraucht wird. Die Reaktion geschieht sehr wahrscheinlich nach der Formel:

$$4\,Al_2 + 3\,N_2O = 3\,Al_2N_2 + Al_2O_3.$$

Zwei Analysen gaben mir, im Mittel, folgende Zusammensetzung des Verbrennungsproduktes. Von dem angewandten Aluminium waren 31·75% unverbrannt geblieben, während von dem übrigen 48·25% zu Nitrit und 20% zu Oxyd verbrannt wurden.

Aluminium brennt weiter in Stickoxyd. Die Verbrennung geschieht mit viel grösserer Intensität als bei der Verbrennung in Oxydul. Die Ursache beruht natürlich auf der grössern Menge an Sauerstoff, welcher in diesem Falle sich entwickelt, und der grössern Wärmemenge, welche bei der Dissociation des endothermen Oxyds frei wird.

Es wird wieder das Aluminium teilweise zum Oxyd und teilweise zu Nitrit verbrannt. Das in diesen Fällen gebildete Nitrit oxydiert sich durch Chromsäure zum Oxyd, indem es rotes Stickoxydgas in gleicher Zeit bildet.

Hocherhitztes Aluminium zersetzt Kohlenoxyd, sowie Kohlendioxyd, indem es Kohle ausscheidet; wenn man es aber nach oben beschriebener Art, in hocherhitzten hessischen Tiegeln, bei Einleitung von Kohlensäure verbrennt, so bleibt keine Spur von Kohle übrig. Diese, hervorgegangen aus der Dissociation der Kohlenoxyde, verbrennt wahrscheinlich zum grossen Teil weiter, während nur ein kleiner Teil direkt, bei dieser hohen Temperatur, sich mit Aluminium verbindet; das gebildete Karbid entwickelt, mit kaltem Wasser behandelt, sehr wenig, mit warmem, einen regelmässigen Strom von Methan. Von Acetylen war keine Spur nachzuweisen. Moissan und Guntz[2]) haben schon bemerkt, dass sich bei der Darstellung von Aluminiumjodit aus Aluminiumpulver und

[1]) Matignon, Compt. rend. **130**, 1390—1394.
[2]) Compt. rend. **124**, 187.

Jod im Kohlensäure- oder Kohlenoxydstrom letztere teilweise zersetzen, indem Aluminiumkarbid dabei entsteht. Diese Reaktion findet wahrscheinlich statt, weil sich bei der Verbindung des Aluminiums mit Jod, bei welcher 703 Kal. frei werden, eine so hohe Temperatur ergibt, dass die Kohlenoxyde sich zersetzen.

Die Verbrennung in Kohlenoxyd geschieht in lebhafterer Weise als in Kohlendioxyd, besonders weil es scheint, dass die Hauptreaktion in der Zersetzung der Oxyde mit Kohlenabscheidung besteht, welche weiter durch den Sauerstoff des schon vor der Berührung mit der Oberfläche des brennenden Aluminiums, grösstenteils dissociierten Oxyde verbrennt.

Bei dieser letztern Reaktion werden, bei der Verbrennung gleicher Aluminiumteile in Monoxyd, zweimal soviel Kalorien entwickelt als bei der Verbrennung in Dioxyd:

$$2\,Al_2 + 6\,CO = 2\,Al_2O_3 + 6\,C,$$
$$2\,Al_2 + 3\,CO_2 = 2\,Al_2O_3 + 3\,C,$$

während durch Zersetzung von zwei Molen CO weniger Kalorien absorbiert werden (526 Kal.) als bei der Zersetzung von einem Mol CO_2 (943 Kal.).

Die Bildung des Aluminiumkarbids aus den Bestandteilen bei dieser Temperatur spielt, wie die Analyse ergab, eine Nebenrolle. Es findet wirklich eine solche Vereinigung bei dieser Temperatur statt, und wenn ich dem Aluminiumpulver etwa 15% Russ oder Graphitpulver beimischte und eine unvollständige Verbrennung der Mischung im Sauerstoff bewirkte, so konnte ich die unmittelbare Bildung der Mischungsteile zum Aluminiumkarbid konstatieren.

Die meisten von den beobachteten Reaktionen sind endothermisch, wie es auch nach der bekannten Formel von vant' Hoff zu erwarten war.

Auf diese Formel mich stützend, habe ich mich zu untersuchen bemüht, ob der zur Verbrennung benutzte Sauerstoff bei dieser höchsten Temperatur nicht etwa in Ozon sich umwandelt.

Zu diesem Zweck habe ich durch eine mit Waschflasche und Aspirator verbundene Glasröhre Sauerstoff aus der Nähe des verbrennenden Aluminiums schnell gesaugt. Die Jodkaliumstärkelösung in der Waschflasche war plötzlich dunkelblau geworden.

Ich habe auch versucht, in diesen hohen Temperaturen Substanzen in geschlossenen Gefässen zu erhitzen. Zu diesem Zweck habe ich kleine Kugeln aus Magnesiazement, nämlich eine Mischung von Mag-

nesia mit kalt gesättigtem Magnesiumchlorür, hergestellt und Kohle, z. B. im Innern derselben, hinzugesetzt: diese Kugeln wurden leider durch die hohe Temperatur sowie die Bildung von Magnesiumaluminat immer angegriffen und zerstört, und das Experiment misslang.

Bei den oben beschriebenen Versuchen erreichte ich Reaktionen, von welchen einige zum ersten Male beobachtet sind, andere bekannte — wie die unmittelbare Bildung des Aluminiumnitrits und -karbids aus ihren Bestandteilen, ferner die Verdampfung von Platin, Magnesia, Kalk u. s. w. — welche bis jetzt nur im elektrischen Ofen erreicht waren, was beweist, dass bei Verbrennung von Aluminiumpulver im Sauerstoffstrom die höchste bis jetzt auf chemischem Wege erreichte Temperatur zu erzielen ist, die wenigstens so hoch, wenn nicht höher, liegt als im elektrischen Ofen.

Athen, Chemisches Laboratorium der technischen Hochschule.

Über das fünfwertige Stickstoffatom.

Erste Abhandlung.

Ein neuer Fall von Stereomerie bei dem pentavalenten Stickstoff.

Von

Ossian Aschan.

(Mit 6 Figuren im Text.)

Die von Pasteur herrührende Idee, dass die optische Aktivität eines Moleküls auf der Asymmetrie desselben beruht, wurde bekanntlich von van 't Hoff und Le Bel weiter zu einer fruchtbaren Theorie von der Lagerung der Atome im Raume entwickelt, worauf die heutige Stereochemie fusst. Die Spekulationen der beiden Gelehrten betrafen zunächst Kohlenstoffverbindungen und das sogenannte „asymmetrische“ Kohlenstoffatom. Später wurden auch die Verbindungen mit Doppelbindungen seitens van 't Hoffs und J. Wislicenus', ferner die ringförmigen Verbindungen seitens van 't Hoffs und v. Baeyers berücksichtigt und in das System der Stereochemie eingefügt.

In der letzten Zeit ist Stereomerie, ausser bei den rein kohlenstoffhaltigen Kernen, auch bei Molekülen aufgefunden worden, welche andere mehrwertige Elemente enthalten: bei den vierwertigen Elementen Schwefel, Selen, Silicium und Zinn von Pope und seinen Schülern, bei dreiwertigem Stickstoff von Hantzsch und Werner, bei fünfwertigem Stickstoff von Le Bel, Wedekind, Pope und Kipping und bei polyvalenten Metallen (in den Metallammoniakverbindungen u. s. w.) von Werner und seinen Schülern. Die Stereochemie ist daher nicht eine dem Elemente Kohlenstoff ausschliesslich angehörige Disziplin, obwohl durch die stabilisierende Wirkung der kohlenstoffhaltigen Radikale die stereomeren Formen der Verbindungen anderer Elemente im allgemeinen besser zum Vorschein kommen. Vielmehr führt die Fülle von Tatsachen zu dem Schluss, dass die stereochemischen Erscheinungen hauptsächlich in Verhältnissen geometrischer, bezw. mechanischer Art begründet sind. Jedes beliebige mehrwertige Element, dessen

Valenzrichtungen räumlich angeordnet sind und genügende Stabilität besitzen, kann daher „asymmetrisch“ auftreten, resp. zur Erzeugung stereomerer Formen Anlass geben.

Die vorliegende Abhandlung behandelt einen bei fünfwertigem Stickstoff auftretenden, früher nicht beobachteten Fall von Stereomerie. Es seien zunächst die frühern Experimentaluntersuchungen aus diesem Gebiete kurz zusammengestellt und ihre Resultate besprochen.

A. Verbindungen vom Typus *Nabcde*.

Le Bel[1]) zeigte in einer Abhandlung vom Jahre 1891, dass sich eine Verbindung des Typus *Nabcde*, das Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorid, mit Hilfe von Pilzkulturen aktivieren lässt. Dagegen konnte er bei quaternären Ammoniumsalzen, welche zwei gleiche Radikale enthielten, also vom Typus Na_2bcd, Aktivität niemals mit Sicherheit nachweisen. Die Aktivierung im vorigen Falle wurde von W. Marckwald und v. Droste-Huelshoff[2]) angezweifelt, denen es nicht gelang, Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorid durch Pilzwucherung in aktivem Zustande darzustellen; Le Bel hielt dagegen in zwei Publikationen[3]) seine frühern Angaben aufrecht. Inzwischen hatten Pope und Peachey in ihrer bekannten Arbeit[4]) gezeigt, dass das Phenylbenzylallylmethylammoniumhydroxyd mit einer aktiven Säure gespalten werden kann. Dadurch war die Möglichkeit bei einer Verbindung, welche fünf verschiedene Radikale an einem Stickstoffatom enthält, optisch aufzutreten, endgültig entschieden.

Für die Stereochemie der fünfwertigen Stickstoff enthaltenden Verbindungen war ferner die Angabe Le Bels[5]) wichtig, dass er das Chlorid des Isobutylmethyläthylpropylammoniums in zwei inaktiven Verbindungen isoliert hatte, welche beide mit Hilfe desselben Pilzes (Penicillium glaucum) aktiviert werden konnten; es lieferte die leichter lösliche α-Verbindung die linksdrehende, die schwerer lösliche β-Verbindung die rechtsdrehende Antipode. Daraus geht nämlich hervor, dass es wenigstens vier aktive Formen dieses Körpers gibt. Früher hatte Wedekind[6]) durch Anlagerung einerseits von Allyljodid an Methylbenzyl-

[1]) Compt. rend. **112**, 724 (1891).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 560 (1899). — Marckwald, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3508 (1899).

[3]) Compt. rend. **129**, 548 (1899). — Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1003 (1900).

[4]) Compt. rend. **129**, 767 (1899). [5]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1003 (1900).

[6]) Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs, Leipzig 1899, Seite 32 ff. — Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 517. 3561 (1899). — Vergl. Hantzsch und Horn, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 883 (1902).

anilin, bezw. von Benzyljodid an Allylmethylanilin, anderseits von Methyljodid an Benzylallylanilin, zwei stereomere und ineinander nicht umlagerungsfähige Jodide des Phenylmethylallylbenzylammoniums erhalten; wenn auch die Darstellung zweier inaktiver, aber spaltbarer Isomeren in vielen ähnlichen Fällen nicht gelang, so blieb die oben erwähnte Tatsache bestehen, dass, wenn sich fünf verschiedene Gruppen, welche selbst keine Asymmetrie einschliessen, um ein und dasselbe Stickstoffatom gruppieren, so kann die Verbindung in vier aktiven Formen auftreten.

Aus den umfassenden Arbeiten Wedekinds geht hervor, dass die Bildung zweier inaktiver Verbindungen vom Typus *Nabcde* mit einem Stickstoffatom sehr erschwert ist, indem es in keinem andern Falle als in dem oben genannten gelang, solche Modifikationen zu isolieren. Trotzdem darf man wohl, in Anbetracht der erwähnten Versuche Le Bels, die Isomerie der Benzylallylphenylmethylammoniumsalze mit Wedekind[1]) weder als „merkwürdig", noch als „ein Rätsel" bezeichnen. Ich kehre zu diesem Gegenstand weiter unten zurück.

Von den Beobachtungen Wedekinds ist noch folgendes für die Theorie des fünfwertigen, mit fünf verschiedenen Gruppen verbundenen Stickstoffs wichtig.

Eine Idee des Verfassers[2]) verfolgend, welche darauf hinausging, dass stereomere Modifikationen von Ammoniumverbindungen leichter darstellbar sein müssten durch unsymmetrische Addition von Allylhaloiden an bitertiären Basen, in denen zwei Valenzen des dreiwertigen Stickstoffs durch Beteiligung an Ringsystemen festgelegt waren (vergl. weiter unten), beschäftigte sich Wedekind[3]) mit Derivaten des Isochinolins. Er kombinierte einerseits Äthylenjodid mit Tetrahydrochinolin-*N*-essigsäureäthylester:

$$
\begin{array}{lcl}
 & & \qquad\quad J \\
 & & \qquad\quad | \\
C_9H_{10}:N.CH_2.CO_2H & & C_9H_{10}:N.CH_2.CO_2R \\
\qquad\ CH_2J & & \qquad\quad | \\
\qquad\ | & = & \qquad\ CH_2 \\
\qquad\ CH_2J & & \qquad\quad | \\
 & & \qquad\ CH_2 \\
 & & \qquad\quad | \\
C_9H_{10}:N.CH_2.CO_2R & & C_9H_{10}:N.CH_2.CO_2R
\end{array}
$$

anderseits Äthylenditetrahydrochinolid mit Jodessigester:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36,** 1159. 1163 (1903).

[2]) Aschan, Ber. d. d. chem. Ges. **32,** 998 (1899).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **36,** 1165ff. (1903).

$$\begin{array}{lcl} C_9H_{10} & & \quad\; C_9H_{10} \\ \| & & \quad\;\; \| \\ N & & J-N-CH_2.CO_2R \\ | & & \quad\;\; | \\ CH_2 & & \quad\; CH_2 \\ | & + 2JCH_2.CO_2R = & \quad\;\; | \\ CH_2 & & \quad\; CH_2 \\ | & & \quad\;\; | \\ N & & J-N.CH_2.CO_2R \\ \| & & \quad\;\; \| \\ C_9H_{10} & & \quad\; C_9H_{10} \end{array}$$

In der Tat traten zwei verschiedene inaktive Stereomeren auf, welche sterisch zwei beliebigen inaktiven Isomeren des Kohlenstofftypus $C(abc) - C(abc)$ entsprechen. Auch bei andern analogen Kombinationen waren zwei Stereomeren darstellbar.

B. Stereomeren des Typus Na_3bc.

Nach den oben erläuterten, von dem Schema $Nabcde$ sich ableitenden Fällen wären eigentlich konsequenterweise die Verbindungen des Typus Na_2bcd zu behandeln. Weil meine eigenen Versuche letztern Fall behandeln, will ich dennoch zunächst den Typus Na_3bc besprechen.

Den ersten Anhaltspunkt für das Vorhandensein von inaktiven Isomeren dieses Typus lieferten einige Untersuchungen Le Bels, welcher fand[1]), dass das Trimethylisobutylammoniumchloroplatinat in zwei Kristallformen auftritt, von denen die eine, unbeständigere, in stark doppelbrechenden Nadeln, die andere, stabile, in Oktaedern kristallisierte. Diese Formen liessen sich unter geeigneten Bedingungen ineinander überführen, und jeder Form der Platinsalze entspricht ausserdem ein Chlorid der Base. Indes lässt sich die beobachtete Verschiedenheit in diesem sowie in dem Falle des Dimethylaminchloroplatinats[2]), welches auch in zwei dimorphen Modifikationen erscheint, auf eine rein kristallographische Ungleichheit zurückführen.

Dagegen haben die von Kipping und seinen Schülern über das α-Hydrindamin und einige andere, gleich konstituierte Basen ausgeführten bemerkenswerten Untersuchungen[3]) entschieden zu dem Schluss geführt, dass Verbindungen des Typus Na_3bc stereoisomer auftreten können.

Das α-Hydrindamin, $C_9H_9.NH_2$ ist, wie leicht ersichtlich, unsymmetrisch gebaut und kann in zwei Spiegelbildisomeren auftreten, nämlich:

---

[1]) Compt. rend. **110**, 145 (1890).

[2]) Le Bel, Compt. rend. **116**, 513 (1893).

[3]) Proc. chem. Soc. **15**, 172 (1899); **16**, 51 (1900). — Journ. Chem. Soc. **77**, 861 (1900); **79**, 430 (1901); **83**, 873. 889. 902. 913. 937 (1903).

H NH_2 / C / CH_2 / CH_2 und H_2N H / C / CH_2 / CH_2

Zur Spaltung der synthetisch dargestellten inaktiven Base wurden sie, wie gewöhnlich, mit aktiven Säuren zu Salzen kombiniert, und zwar wurden dazu benutzt die *d*-Bromkampfersulfosäure, die *d*-Chlorkampfersulfosäure, sowie die *cis*-*π*-Kampfansäure. In allen Fällen wurden mehrere Salze erhalten, die aus partial racemischen Gemengen bestanden und die sich, was hier besonders wichtig ist hervorzuheben, schliesslich auf dem Wege der Kristallisation in vier einfachen Modifikationen spalten liessen, welche alle nach dem Schema $C_9H_9.N{<}^{H}_{H}{}^{H}_{X}$ monomolekular zusammengesetzt waren, wenn X das Ion der aktiven Säure bezeichnet.

Bei der Betrachtung folgender, von Kipping angewandten Formelbilder, die räumlich gedacht sind, lässt sich in der Tat die Existenz vier verschiedener Kombinationen des Hydrindamins mit einer aktiven Säure $H.X$, z. B. der *d*-Bromkampfersulfosäure, voraussehen:

I.	II.	III.	IV.
a b c / *C* / *H* *X* / *N* / *H* *H*	*a b c* / *C* / *X* *H* / *N* / *H* *H*	*a c b* / *C* / *H* *X* / *N* / *H* *H*	*a c b* / *C* / *X* *H* / *N* / *H* *H*

nämlich unter der Annahme, dass die Valenzrichtungen um das Stickstoffatom nicht ihre Plätze vertauschen können. Weil alle diese Formen ein und dasselbe asymmetrische System der angewandten aktiven Säure enthalten, bildet keine derselben ein Spiegelbildisomeres der andern. Daraus wird erklärlich, dass sie durch Umkristallisation voneinander getrennt werden können. Von ihnen leiten sich zwei, z. B. I. und II., von der rechtsdrehenden, die zwei übrigen, III. und IV., von der linksdrehenden Komponente des Hydrindamins ab, welche Komponenten, um die Übersicht zu erleichtern, in folgender Weise abgebildet werden mögen:

rechtsdrehendes α-Hydrindamin	linksdrehendes α-Hydrindamin
a b c / *C* / *H—N—H*	*a c b* / *C* / *H—N—H*

Dementsprechend liess sich von zwei der beobachteten *d*-kampfersulfosauren Salze des Hydrindamins eine rechtsdrehende, von den zwei übrigen eine linksdrehende primäre Base, $C_9H_9.NH_2$, abscheiden, aus denen durch erneute Kombination mit der aktiven Säure die vier verschiedenen Salze wieder hervortraten. Auf das von Kipping gesammelte reichhaltige Beweismaterial sei hier nur hingewiesen. Als über jeden Einwand erhobene Tatsache bleibt bestehen, dass nicht nur das *α*-Hydrindamin, sondern auch andere cyklische primäre Amine mit asymmetrischem Molekül, wie das *α*-Amino-*β*-methylhydrindamin und das Menthylamin[1]), mit Säuren, welche je einen stark optisch-aktiven Komplex darstellen, vier verschiedene Salze mit jeder Säure bilden, von denen sich zwei von dem einen, zwei andere von dem zweiten optischen Antipoden der Base herleiten.

Die von Kipping beobachteten Fälle von Stereoisomerie lassen sich nur unter der Annahme erklären, dass das System Na_3bc in zwei stabilen Modifikationen auftreten kann, welche sich durch verschiedene physikalische Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, Löslichkeit u. s. w. unterscheiden.

Wie Kipping hervorhebt[2]), führt dies u. a. zu dem Schluss, dass das System Na_3bc nicht durch ein Doppeltetraeder mit dem Stickstoff in der Mitte dargestellt werden kann, wenn man mit Willgerodt[3]) und Behrend[4]) sich vorstellt, dass die beiden bei der Ammoniumsalzbildung hinzutretenden Gruppen sich in den Spitzen des Doppeltetraeders befinden. Es ist nämlich ohne weiteres ersichtlich, dass, wenn der dreiwertige Stickstoff in einem Systeme

$$\begin{matrix} a \diagdown \\ \quad > N-b, \\ a \diagup \end{matrix}$$

worin a, a, b und N in einer Ebene liegen, durch Anlagerung einer Säure ac in den fünfwertigen Zustand übergeht, und das neue System Na_3bc durch ein Doppeltetraeder dargestellt wird, so führt dies zu einer identischen Form, wie man sich auch die Addition denkt:

$$\begin{matrix} a \diagdown \\ \quad > N-b \\ a \diagup \end{matrix} + \begin{matrix} a \\ | \\ c \end{matrix} = \begin{matrix} & a & \\ a \diagdown & | & \\ & > N-b & \\ a \diagup & | & \\ & c & \end{matrix} \qquad \text{I.}$$

[1]) Kipping und Tutin, Journ. Chem. Soc. **83,** 938 (1903).
[2]) Journ. Chem. Soc. **83,** 948 (1903).
[3]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **41,** 291 (1890).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **23,** 454 (1890).

$$\begin{matrix} a \\ a' \end{matrix}\!\!>\!N{-}b + \begin{matrix} c \\ | \\ a \end{matrix} = \begin{matrix} a \\ a' \end{matrix}\!\!>\!\overset{\displaystyle c}{\underset{\displaystyle a}{N}}{-}b \qquad \text{II.}$$

Die Formen I. und II. sind identisch, während nach den Versuchen Kippings deren zwei faktisch entstehen. Zum selben Schluss kommt man auch unter Anwendung des Vaubelschen Stickstoffmodells[1]), worin ebenfalls drei Valenzrichtungen in einer Ebene liegen, die zwei übrigen additionellen senkrecht gegen diese Ebene gerichtet sind.

Dieser wichtige Schluss, dass der fünfwertige Stickstoff nicht durch ein Doppeltetraeder dargestellt werden kann, lässt eine Entscheidung über die oben gestreifte Frage zu, dass es in der Tat mehr als eine inaktive (racemische) Form des Typus *Nabcde* geben muss, wie sie Wedekind bei dem Benzylallylphenylmethylammoniumjodid tatsächlich aufgefunden hat, obwohl dies in andern ähnlichen Fällen nicht gelang. Der Beweis lässt sich in folgender Art führen.

In jedem Moleküle, welches ein mehrwertiges Atom enthält, nehmen die um dasselbe gruppierten Atome eine derartige mittlere Lage ein, dass ihre Bewegungen möglichst wenig gehindert werden; dies folgt ohne weiteres aus den mechanischen Grundprinzipien der Raumerfüllung. Aus diesem Grunde nimmt man an, dass in dem Methanmolekül die Wasserstoffatome eine regulär-tetraedrische Anordnung um das zentrale Kohlenstoffatom aufweisen. Wäre ferner eine Verbindung NH_5 bekannt, so könnte ihr Molekül durch ein reguläres Pentagon versinnlicht werden u. s. w. Ist eins der Nebenatome ein anderes als die übrigen, so tritt eine entsprechende Verzerrung der Grundfigur des Moleküls ein, weil nunmehr die mittlere Lage der Valenzrichtungen nicht mehr ausschliesslich von rein räumlichen Faktoren abhängt, sondern ausserdem die verschiedenen Anziehungen einerseits zwischen dem mittlern Atome und dem neuen Atome und anderseits zwischen diesem und den übrigen gleichen Nebenatomen in Frage kommen. Aus diesen Gründen ist die Anordnung von sämtlichen Valenzeinheiten eines vier- und mehrwertigen Elements in einer an derselben Ebene ausgeschlossen; für das Kohlenstoffatom ist dies durch die Nichtexistenz von Stereomeren des Typus Ca_2b_2 bewiesen. Mutatis mutandis gilt dies noch mehr von dem fünfwertigen Stickstoff. Es liegt also, schon vom theoretischen Standpunkte aus, kein Grund vor anzunehmen, dass sämtliche Valenzrichtungen dieses Atoms, selbst in den einfachsten Ammoniumverbindungen, in einer Ebene vorhanden sind.

---

[1]) Chem. Centralblatt **1892**, I, 267.

Wenn wir ferner von dem oben als unzutreffend nachgewiesenen Fall absehen, wonach die Ammoniumverbindung nach Willgerodt und Behrend als ein Doppeltetraeder erscheint, so wäre die demnächst einfachste Vorstellung diejenige, dass vier der Gruppen, welche um den Stickstoff stehen, in einer Ebene liegen, die auch das Stickstoffatom enthält, die fünfte Gruppe ausserhalb dieser Ebene. Selbst in dem einfachsten Falle, dass diese fünfte Valenz immer von einer besondern Gruppe, z. B. die negative Gruppe gesättigt wäre, sind mehrere inaktive (racemische) Formen zu erwarten. Diese lassen sich durch folgende Formelbilder darstellen, worin der Stickstoff das Zentrum und die vier mit demselben in einer Ebene befindlichen Gruppen, *a*, *b*, *c* und *d*, die Ecken der Quadrate einnehmen, während die fünfte (in den Figuren nicht hervortretende) Gruppe *e* immer oberhalb derselben anzunehmen ist:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
a *b*	*b* *a*	*a* *c*	*c* *a*	*a* *b*	*b* *a*
N	*N*	*N*	*N*		
d *c*	*c* *d*	*d* *b*	*b* *d*	*c* *d*	*d* *c*

Es sind daher in diesem Falle sechs Stereomere zu erwarten, die sich paarweise zu drei racemisch-inaktiven Formen (durch Klammern veranschaulicht) zusammensetzen.

Dieselbe Anzahl von Isomeren ist auch in dem Falle zu erwarten, dass man der Ammoniumverbindung die von Bischoff[1]) vorgeschlagene Pyramidenformel gibt, nach welcher er das Ammoniumchlorid, als einfachsten Vertreter der fünfwertigen Stickstoff enthaltenden Verbindungen, in der Weise wie in Fig. 1 veranschaulichte.

Nach dieser Formel kommt einer Valenz, nämlich der des Halogens, eine besondere Richtung zu. Aber auch wenn diese Voraussetzung, welche meiner Ansicht nach der Berechtigung entbehrt, nicht gemacht wird, sind nur drei inaktive (racemische) Kombinationen des Typus *Nabcde*, in Übereinstimmung mit den obigen Formelbildern, zu erwarten[2]).

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 1972 (1890).

[2]) Wedekind (vergl.: Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs, Leipzig 1899, Seite 120) ist irrtümlicherweise der Ansicht, dass es vier inaktive Kombinationen des Typus *Nabcde* von der Pyramidenformel gäbe. Von seinen Formelbildern stellen indes die erste und die dritte Spiegelbilder dar und entsprechen unter den obigen Figuren die Konfigurationen I. und II., welche zu einer inaktiven Form zusammentreten können. Der Autor fügt hinzu, dass theoretisch noch weitere Kombinationen denkbar sind, was nicht recht verständlich ist.

Es erübrigt noch, das von van 't Hoff[1]) zur Veranschaulichung des fünfwertigen Stickstoffs gegebene Modell zu besprechen. Dieses enthält den Stickstoff in der Mitte eines Würfels; drei Ecken desselben bleiben frei, während die Valenzen nach den übrig bleibenden fünf Ecken ausstrahlen (Fig. 2).

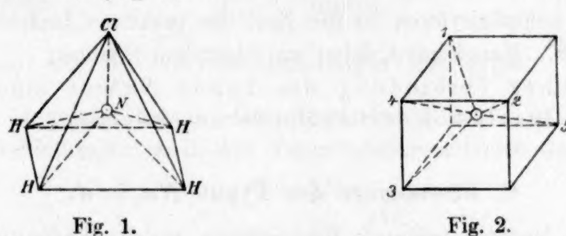


Fig. 1. Fig. 2.

Am besten lässt sich dieses Modell durch ein oben und unten ungleichförmiges Doppeltetraeder darstellen; die gemeinsame Basis der drei Tetraeder wird durch die Ecken 1, 2 und 3, die beiden Spitzen durch 4 und 5 dargestellt (Fig. 3).

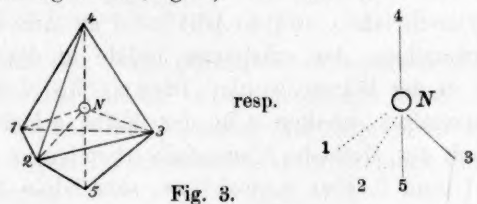
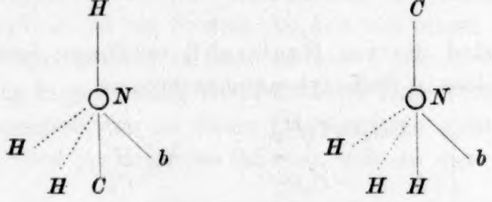


Fig. 3.

Von den Richtungslinien liegen drei (3, 4 und 5) in der Ebene des Papiers, die vierte (2) vor und die fünfte (1) hinter dieser Ebene. 1, 2 und 3 bedeuten die ursprünglichen Valenzen des dreiwertigen Stickstoffs, 4 und 5 die additionellen der Ammoniumverbindung.

Es ist nun gleich ersichtlich, dass es unter Anwendung dieses Modells von einer Verbindung Na_3be, in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen Kippings (vergl. oben), zwei verschiedene inaktive Modifikationen geben muss, je nachdem an dem ursprünglichen primären Amin $\underset{3}{b}-\underset{1,2}{NH_2}$, wenn eine Säure $H-C$ an dasselbe addiert wird, H in 4 oder in 5 steht:



[1]) Die Lagerung der Atome im Raume (2. Aufl.) 1894.

Werden 1, 2, 3, 4 und 5 sämtlich mit verschiedenen Gruppen (a, b, c, d, e) ersetzt, ist die Anzahl der inaktiven (racemischen) Isomeren natürlich noch grösser. Auch diese Konfiguration des Stickstoffmoleküls setzt also die Existenz mehrerer inaktiver Isomeren voraus.

Die erläuterten Konfigurationsmöglichkeiten sind die einfachst denkbaren. Bei komplizierteren ist die Zahl der inaktiven Isomeren grösser als in diesen. Man kommt daher zu folgendem Schluss:

Von einer Verbindung des Typus *Nabcde* sind wenigstens zwei inaktive Modifikationen zu erwarten.

C. Stereomere des Typus Na_2bcd.

Die am längsten bekannte Beobachtung, welche Andeutungen über Stereoisomerie bei diesem Typus enthält, rührt von Schryver und Collie her[1]). Diese Autoren stellten das Chloroplatinat des Diäthylmethylisoamylammoniums auf drei verschiedenen Wegen dar, und zwar durch Addition von 1. Methyljodid an Diäthylisoamylamin, 2. Isoamyljodid an Diäthylmethylamin und 3. Äthyljodid an Äthylmethylisoamylamin, und Verwandlung der erhaltenen Jodide in die Chloride. Bei der Darstellung in der Wärme wurden identische rhombische Kristalle des Doppelsalzes erhalten. In der Kälte erhielten Schryver und Collie nach der Methode 3. ebenfalls rhombische Kristalle, nach den Methoden 1. und 2. aber monokline, sehr labile Nadeln. Dieses Ergebniss wäre nach ihnen nur dadurch erklärlich, dass „die Verschiedenheit in der Kristallform hervorgerufen sei durch verschiedene Lagerung der Radikale Äthyl, Methyl, Amyl und Chlor um das Stickstoffatom, und dass daher die Existenz von Stereomeren in dem Falle der quaternären Ammoniumverbindungen möglich ist.“

Ohne das Vorliegen von wirklichen Isomeren in diesem Falle leugnen zu wollen, scheinen mir die Resultate von Schryver und Collie auch durch andere Ursachen als Stickstoffisomerie erklärbar. Erstens könnte Dimorphie vorliegen, und zweitens ist der komplizierte Bau der als Vergleichsobjekte angewendeten Platinsalze nicht genügend bekannt.

Dagegen sind die von Hantzsch[2]) erhaltenen isomeren Hydrochloride der beiden p-Methoxybenzophenonoxime,

$$\begin{matrix} CH_3O.C_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C = N\!\!<\!\begin{matrix} OH \\ H \\ Cl \end{matrix} ,$$

[1]) Chem. News **63**, 174 (1891).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 60 (1891).

wie der genannte Autor selbst hervorhebt, auf eine Stereoisomerie des Stickstoffs zurückzuführen. Diese Verbindungen gehören, wie leicht ersichtlich, zu dem jetzt zu behandelnden Typus Na_2bcd; in diesem Falle sind die beiden gleichen Gruppen a_2 durch einen und denselben zweiwertigen Rest $\begin{matrix} CH_3O.C_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!> C \langle\rangle$ ersetzt.

Ebenso wie die Äthylenverbindungen des Typus $\begin{matrix} a \\ b \end{matrix} \!> C = C <\! \begin{matrix} a \\ b \end{matrix}$, wie Baeyer gezeigt hat, in stereochemischer Hinsicht mit den alicyklischen Verbindungen, z. B. den Terephtalsäurederivaten der Formel:

$$\begin{matrix} a \\ b \end{matrix} \!> C <\! \begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} \!> C <\! \begin{matrix} a \\ b \end{matrix}$$

vergleichbar sind, könnte eine Stereoisomerie, z. B. bei den Piperidiniumverbindungen von der Konstitution:

$$H_2C <\! \begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} \!> N \begin{matrix} \diagup b \\ \leftarrow c, \\ \diagdown d \end{matrix}$$

auftreten, welche den oben genannten stereomeren p-Methoxybenzophenonhydrochloriden analog zusammengesetzt sind. Diesbezügliche Versuche von Wedekind[1]), welcher Alkylpiperidine mit Halogenverbindungen des Typus RJ kombinierte, führten indes nicht zur Bildung von Stereoisomeren.

Trotzdem schien mir der negative Erfolg dieser Versuche nicht überzeugend. Folgender Gedankengang führte mich im Gegenteil zu der Ansicht, dass Isomere dieser Art bei Piperidinverbindungen existieren müssen, wenn nur die richtigen Bedingungen zu ihrer Erzeugung entdeckt werden könnten.

Die von van 't Hoff und Le Bel ausgesprochene Idee von dem sogenannten asymmetrischen Kohlenstoffatom lässt sich nämlich auf den Stickstoff übertragen. Wenn hierbei keine andere Voraussetzung gemacht wird, als diejenige, dass für die Lage der Valenzrichtungen eines mehrwertigen Atoms nur mechanische und räumliche Faktoren bestimmend sind, so ist ein System Na_2bcd mit einem System $Cabcd$ vergleichbar. Man braucht im letztern nur C mit N und a mit dem im Piperidinring in gegenseitig unverrückbarer Lage verbundenen Komplex (aa) zu ersetzen, um zu dieser Erkenntnis zu gelangen. Und da das System $Cabcd$ Asymmetrie aufweist, müsste dies auch bei dem

[1]) Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffatoms, Leipzig 1899, Seite 57 ff. — Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 178 (1902).

System $N(a_2)bcd$ auftreten, vorausgesetzt, dass keine Umlagerung unter Loslösung der gebundenen Gruppen und eine Neuanlagerung derselben das Auftreten der Isomeren verhindert.

In einer frühern Publikation[1]) bin ich dieser Frage experimentell näher getreten. Ich versuchte dieselbe in der Weise zu entscheiden, dass ich zwei Mole Halogenalkyl an das von Brühl[2]) dargestellte Äthylendipiperidid:

$$C_5H_{10}>N-CH_2.CH_2-N<C_5H_{10}$$

addierte. Falls Asymmetrie in diesem Falle auftreten würde, müssten zwei verschiedene Dihalogendialkylate entstehen, welche der Traubensäure, bezw. Mesoweinsäure entsprechen würden, gemäss folgenden sterisch gedachten Formeln:

I. $C_5H_{10}>N(J)(CH_3)-CH_2.CH_2-N(CH_3)(J)<C_5H_{10}$ $\quad HO_2C-C(H)(OH)-C(OH)(H)-CO_2H$.. Traubensäuretypus.

II. $C_5H_{10}>N(J)(CH_3)-CH_2.CH_2-N(J)(CH_3)<C_5H_{10}$ $\quad HO_2C-C(H)(OH)-C(H)(OH)-CO_2H$.. Mesoweinsäuretypus.

In der citierten Abhandlung glaubte ich wegen der ungleichen Form der verschiedenen Kristallfraktionen nachgewiesen zu haben, dass durch Addition von zwei Molen Methyljodid zwei verschiedene Körper entstehen. Diese Angabe hat sich später als irrig erwiesen, indem eine nachträgliche genauere Bestimmung der Kristalle seitens Herrn Magister J. G. Sundell die Identität der verschiedenen Formen ausser Zweifel stellte. Bestätigt wurde dieser Befund fernerhin durch die Untersuchung des Anlagerungsproduktes von Benzylchlorid an das Dipiperidid. Dieses wurde in mehrere Fraktionen geteilt, welche Identität zeigten. Die erhaltene Verbindung:

$$C_5H_{10}N{<}^{Cl}_{C_7H_7}{-}CH_2-CH_2{-}{}^{Cl}_{C_7H_7}{>}NC_5H_{10}$$

trat also nur in einer Form auf.

Hieraus lässt sich entnehmen, dass die bei den Versuchen obwaltenden Bedingungen die Isolierung der erwarteten Isomerien nicht zuliessen.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 988 (1899).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **4**, 739 (1871).

Zu meinem Programm gehörte ferner die Darstellung von quaternären Diammoniumdihalogenaten, welche durch Addition einer Alkylendihalogenverbindung an ein Dipiperidid entstehen. Dabei müssten eigentümliche Körper mit drei Ringkernen auftreten, welche von zwei Stickstoffatomen zusammengehalten werden. In diesen Körpern waren je vier Valenzrichtungen durch die Ringbindung fixiert, und daher ein Platzwechsel derselben ausgeschlossen. War das bei der Ammoniumsalzbildung eingeführte zweite Alkylenradikal von den in dem Dipiperidid vorhandenen Alkylen verschieden, so konnten zwei Isomere erwartet werden.

Da das zu erwartende Resultat bei den früher[1]) angewandten Kombinationen von Äthylendipiperidid mit Propylenbromid, bezw. von Propylendipiperidid mit Äthylenbromid durch das Vorhandensein eines „asymmetrischen“ Kohlenstoffatoms in dem mittlern Kern:

$$C_5H_{10}N\begin{cases} CH_2 . CH_2 \\ CH . CH_2 \\ \,|\, \\ CH_3 \end{cases}NC_5H_{10}$$

getrübt wird, wurde bei der Wiederaufnahme der Versuche zunächst das aus Piperidin und Formaldehyd leicht darstellbare Methylendipiperidid, $C_5H_{10}N.CH_2.NC_5H_{10}$, mit Äthylenjodid, und anderseits das Äthylendipiperidid mit Methylenjodid kombiniert, wobei Körper vom Typus:

$$C_5H_{10}N\begin{cases} CH_2 \text{———} \\ CH_2 . CH_2 \end{cases}NC_5H_{10}$$

erwartet werden konnten. Leider konnte diese Synthese nicht verwirklicht werden, indem einerseits das Äthylenjodid leicht in Jod und Äthylen zerfiel, anderseits das Methylenjodid in abnormer Weise mit dem Äthylendipiperidid reagierte, wie auch Scholtz[2]) in ähnlichen Fällen beobachtet hat.

Schliesslich gelang es mir, die gewünschte Entscheidung in der Einwirkung von Trimethylenbromid auf das Äthylendipiperidid und von Äthylenbromid auf das Trimethylendipiperidid zu verwirklichen. Die beiden nach den Gleichungen:

$$\text{I.}\quad \bigcirc N.CH_2.CH_2.N\bigcirc + Br.CH_2.CH_2.CH_2.Br =$$

$$= \bigcirc \overset{Br}{N}\begin{cases} CH_2 \text{———} CH_2 \\ CH_2.CH_2.CH_2 \end{cases}\overset{Br}{N}\bigcirc ,$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 991 (1899).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3051 (1902).

$$\text{II.}\quad C_5H_{10}N.CH_2.CH_2.CH_2.NC_5H_{10} + Br.CH_2.CH_2.Br =$$

$$= C_5H_{10}\overset{Br}{N}\left\langle\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2 \\ CH_2\text{——}CH_2 \end{matrix}\right\rangle\overset{Br}{N}C_5H_{10},$$

entstehenden Körper haben sich als stereomer gezeigt, wie die folgenden Daten ergeben. Um eine Differenz in der Bezeichnung zu erzielen, nenne ich die nach der Gleichung (1) entstandene Verbindung Äthylentrimethylendipiperididdibromid, die nach Gleichung (2) Trimethylmethylendipiperiddibromid.

1. Das Äthylentrimethylendipiperididdibromid und Derivate.

Molekulare Mengen von Äthylendipiperidid, für welche der Siedepunkt 263—264° beobachtet wurde, und Trimethylenbromid wurden gemischt und die unter Wärmeentwicklung stattfindende Addition durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade erregt. Beim Auskochen des grauen festen Produktes mit absolutem Alkohol blieb der grösste Teil fast farblos ungelöst, während die Mutterlauge braune Verunreinigungen enthielt. Das Diammoniumbromid wurde durch Lösen in wenig Wasser und Zusatz von absolutem Alkohol gereinigt. Ein schön kristallisiertes Präparat wurde durch Verdunsten einer 80-prozentigen alkoholischen Lösung im Vakuum erhalten.

Das Äthylentrimethylendipiperididdibromid ist leicht löslich in kaltem Wasser, woraus es sich in platten, gestreiften, nicht hygroskopischen Nadeln abscheidet, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 300°, bei welcher Temperatur die Substanz allmählich dunkler und schliesslich zersetzt wird. Die konzentrierte wässrige Lösung des Dibromids war optisch inaktiv.

Da die Elementaranalyse schon von Scholtz, welcher den Körper zuerst dargestellt hat[1]), ausgeführt worden ist, wurde nur eine Brombestimmung gemacht.

0·0725 g Substanz verbrauchten beim Titrieren 3·64 ccm $^1/_{10}$-norm. Silberlösung:

Berechnet für $C_{15}H_{30}N_2Br_2$		Gefunden
Br	40·18 %	40·16 %

Die Bestimmung der Löslichkeit wurde in wässrigem Alkohol von 75 Vol.-% ausgeführt, welcher während zehn Tage mit der Substanz

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3052 (1902).

in Berührung blieb. Temperatur 19—20°. Gefunden wurde in 6·2981 g Lösung 0·3389 g Substanz.

100 g Lösungsmittel lösten daher 5·381 g der Substanz.

Zum weitern Vergleich wurde das Äthylentrimethylendipiperididdibromid in das entsprechende Chlorid verwandelt, woraus dann das Chloroplatinat und das Quecksilberchloriddoppelsalz dargestellt wurden. Ferner wurde das Dibromid in das Dijodid übergeführt.

Das Dichlorid von Äthylentrimethylendipiperidid, $C_{15}H_{30}N_2Cl_2$, entsteht aus dem Dibromid mittels Silberchlorid. Die aus der Lösung erhaltene weisse, in Wasser leicht lösliche Kristallmasse wurde analysiert.

1. 0·0781 g Substanz verbrauchten 4·98 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$-Lösung
2. 0·0948 g „ „ 6·1 „ „ „

Berechnet für $C_{15}H_{30}N_2Cl_2$			Gefunden
Cl	22·93 %	1.	22·60 %
		2.	22·78 %

Das Chloroplatinat, $C_{15}H_{30}N_2PtCl_6$, fällt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure zu der Lösung des Dichlorids als lichtgelber Niederschlag, welcher selbst in kochendem Wasser sehr schwerlöslich ist; 0·6 g erfordern etwa $2^1/_2$ l kochenden Wassers zur Lösung. Es kristallisiert die heissgesättigte Lösung in feinen Kriställchen. Der Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, weil sich die Substanz bei höherer Temperatur zersetzte. Analyse:

0·0615 g Substanz gaben 0·0184 g Pt
0·2195 g „ „ 0·0678 g Pt

Berechnet für $C_{15}H_{30}N_2PtCl_6$			Gefunden
Pt	30·2 %	1.	29·93 %
		2.	30·88 %

Das Quecksilberchloriddoppelsalz, $C_{15}H_{30}N_2Cl_2.2\,HgCl_2$, fällt auf Zusatz von Quecksilberchlorid zu der Lösung des Dichlorids als kristallinischer Niederschlag aus. Das Reagens wurde zugegeben, bis keine Fällung in der Kälte mehr entstand; nachher wurde die Fällung durch Erwärmung in Lösung gebracht. Beim Erkalten fiel das Doppelsalz in langen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 189° aus. Das Salz dissociiert beim Umkristallisieren, und der Quecksilbergehalt steigt fortwährend. Analyse 1. wurde mit dem direkt erhaltenen Salz, 2. und 3. mit einer einmal, bezw. zweimal umkristallisierten Substanz erhalten:

Wegen der leichten Zersetzlichkeit wurden bei der Löslichkeitsbestimmung keine übereinstimmenden Zahlen erhalten.

1. 0·2146 g Substanz gaben 0·1199 g HgS, resp. 0·1033 g Hg
2. 0·2272 g „ „ 0·1321 g „ „ 0·1138 g „
3. 0·1324 g „ „ 0·8000 g „ „ 0·0689 g „

Berechnet für $C_{15}H_{30}N_2Cl_2 . 2 HgCl_2$			Gefunden
Hg	47·1 %	1.	48·1 %
		2.	50·1 %
		3.	52·08 %.

Äthylentrimethylendipiperididdijodid. Beim Versetzen einer konzentrierten wässrigen Lösung mit der berechneten Menge starker Kaliumjodidlösung findet sogleich eine Abscheidung schwach gelblich gefärbter Kristalle statt. Nach fünftägigem Stehen einer grössern Probe war der Boden des Gefässes mit zweierlei Kristallen bedeckt. Die grössere Menge bildete gut ausgebildete lichtgelbe Nadeln, worin einige braungelbe Drusen grösserer derber Kristalle eingebettet waren. Beide wurden mechanisch getrennt und durch Umkristallisieren gereinigt. Die grössere Menge stellte wieder lichtgelbe, lange Nadeln dar, während sich die Drusen in kürzern Kristallen mit schiefer Abstumpfung abschieden. Beide färbten sich beim Erhitzen bei ca. 280° dunkler und schmolzen nachher bei 300° unter stürmischer Gasentwicklung.

Die Analyse zeigte, dass nur in den Nadeln die normale Verbindung vorlag, wogegen die Drusen einen abnormalen Jodgehalt aufwiesen.

I. Die nadelförmigen Kristalle:

1. 0·1502 g Substanz verbrauchten 6·1 ccm $^1/_{10}$-norm. Silberlösung
2. 0·0822 g „ „ 3·34 „ „ „

Berechnet für $C_{15}H_{30}N_2J_2$			Gefunden
J	51·59 %	1.	51·52 %
		2.	51·54 %

II. Die drusenförmigen Kristalle:

0·079 g Substanz verbrauchten 3·7 ccm Silberlösung
0·0597 g „ „ 2·74 „ „
0·076 g „ „ 3·56 „ „

Gefunden:	*J*
1.	59·41 %
2.	58·22 %
3.	59·42 %

Eine qualitative Untersuchung ergab, dass die Kristalle II. weder anorganische Substanz, noch Brom enthielten. Es lag also kein Doppelsalz mit Kaliumjodid oder -bromid vor. Nach einer Umkristallisation zeigte die Substanz einen Jodgehalt von resp. 56·28 und 56·40%. Die geringe Menge liess keine Entscheidung über die wahre Natur dieses Nebenproduktes zu.

Von dem in Nadeln kristallisierenden, normalen Dijodid wurden zwei Löslichkeitsbestimmungen in Wasser gemacht. Die Proben blieben

in einem Keller mit konstanter Temperatur von 7° unter zeitweiligem Umschütteln während zehn, resp. zwölf Tagen mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser stehen:

1. 2·8624 g Lösung enthielten 0·1354 g Substanz
2. 2·854 g „ „ 0·133 g „

1. 100 g Wasser lösten bei 7° 4·965 g }
2. 100 g „ „ „ 7° 4·888 g } im Mittel 4·926 g Substanz.

2. Dibromid von Trimethylenäthylendipiperidid und dessen Derivate.

Molekulare Mengen von Trimethylendipiperidid, $C_5H_{10}N.CH_2.CH_2.CH_2.NC_5H_{10}$ (Siedepunkt 283°) und Äthylenbromid verbinden sich viel weniger energisch miteinander, als Äthylendipiperidid und Trimethylenbromid. Die Reaktion vollzieht sich erst binnen sechs Stunden auf dem Wasserbade und ohne sichtbare Wärmeentwicklung. Die Masse zeigte eine weichere Konsistenz als im vorigen Falle und war stärker gefärbt. Sie wurde eine Zeitlang mit absolutem Alkohol ausgekocht, bis der ungelöste Teil ein homogenes Kristallpulver darstellte, letzteres wurde abgesaugt, in Wasser aufgelöst und die Lösung mit Knochenkohle entfärbt, konzentriert und mit absolutem Alkohol versetzt.

Das Dibromid von Trimethylenäthylendipiperid bildet briefkuvertähnliche Aggregate feiner Nadeln oder lange stabförmige Kristalle, welche teils schräge Abstumpfung teils Zwillingbildung zeigen. Die Substanz färbt sich oberhalb 300° allmählich dunkler, ohne dass ein bestimmter Schmelzpunkt beobachtet werden konnte. Eine konzentrierte wässrige Lösung zeigte sich als optisch inaktiv. Die Analyse ergab:

0·138 g Substanz gaben 0·2271 g CO_2 und 0·0946 g H_2O
0·0584 g „ verbrauchten 2·92 ccm $^1/_{10}$-norm. Silberlösung
0·0575 g „ „ 2·89 „ „ „
0·092 g „ „ 4·6 „ „ „

Berechnet für $C_{15}H_{30}N_2Br_2$		Gefunden			
C	45·23 %	44·89	—	—	—
H	7·52 %	7·62	—	—	—
Br	40·18 %	—	39·98	40·21	39·98 %

Zur Bestimmung der Löslichkeit wurde Alkohol von 75 Volumen-% angewandt. Die Substanz blieb während zehn Tagen bei 19—20° mit einer ungenügenden Menge des Lösungsmittels stehen. Gefunden wurde in 5·1948 g Lösung 0·4258 g Substanz.

100 g Lösungsmittel enthielten daher 8·197 g der Substanz.

Chloroplatinat von Trimethylenäthylendipiperidid. Das Dibromid wurde in wässriger Lösung mit Silberchlorid digeriert. Ein Teil

der Lösung gab, mit Platinchlorid versetzt, eine lichtgelbe, in kochendem Wasser schwerlösliche Fällung.

Analyse:

0·1273 g Substanz lieferten 0·0387 g Platin.

Berechnet für $C_{15}H_{30}N_2PtCl_6$		Gefunden
Pt	30·2 %	30·4 %

Das Chloromerkurat von Trimethylenäthylendipiperidid wurde durch Zugabe von Quecksilberchloridlösung zu der Lösung des Chlorids, bis keine weitere Fällung entstand, und Erwärmen bis zur Lösung dargestellt. Beim Erkalten schied sich der Körper in weissen, langen Nadeln aus, welche bei 192° schmolzen. Die Analyse zeigte, dass auch in diesem Falle zwei Mole Quecksilber an ein Mol des Dichlorids gehen, obwohl die Zahlen auch hier eine beginnende Dissociation des Doppelsalzes anzeigen:

0·0815 g Substanz gaben 0·463 g *HgS*, entsprechend 0·0399 g *Hg*.

Berechnet für $C_{15}H_{30}N_2Cl_2.2HgCl_2$		Gefunden
Hg	47·1 %	48·9 %

Dijodid von Trimethylenäthylendipiperidid. Diese Verbindung wurde, wie im vorigen Falle, durch Zusammenmischen konzentrierter wässriger Lösungen des Dichlorids und Kaliumjodid in äquivalenten Mengen dargestellt. In diesem Falle fand die Abscheidung des Dijodids viel träger statt, wie im vorigen, was eine grössere Löslichkeit desselben zeigte. Auch hier wurden bei langsam stattfindender Kristallisation zwei verschiedene Arten von Kristallen beobachtet, nämlich eine Menge lichtgelber Nadeln, worin sich einige wenige bräunlichgelbe, kompaktere Drusen befanden. Beide zeigten, mechanisch voneinander getrennt und aus Wasser umkristallisiert, denselben Schmelzpunkt 282° unter Zersetzung; indes fand schon früher Dunkelfärbung statt. Die beiden Arten der Kristalle zeigten den für das Dijodid berechneten Jodgehalt. Beide waren frei von Brom und hinterliessen beim Verbrennen keine Asche.

I. Die nadelförmigen Kristalle:

1. 0·1038 g Substanz verbrauchten 4·29 ccm $^1/_{10}$-norm. Silberlösung
2. 0·0905 g „ „ 3·72 „ „ „

Berechnet für $C_{15}H_{30}N_2J_2$			Gefunden
J	51·59 %	1.	52·18 %
		2.	52·14 %

II. Die drusenförmigen Kristalle:

0·071 g Substanz verbrauchten 2·89 ccm Silberlösung, entsprechend 51·62 % Jod.

Worin der Unterschied in den beiden Kristallformen der Substanz besteht, bleibt unentschieden.

Zur Löslichkeitsbestimmung wurden die in überwiegend grösserer Menge auftretenden nadelförmigen Kristalle angewandt. Die Proben blieben in dem im vorigen Falle benutzten Keller mit einer konstanten Temperatur von 7° zehn, resp. zwölf Tage unter zeitweiligem Umschütteln stehen:

1. 3·0492 g der Lösung enthielten 0·1813 g Substanz
2. 2·4181 g „ „ „ 0·1418 g „

1. 100 g Wasser lösten bei 7° 6·322 g } im Mittel **6,275** g Substanz
2. 100 g „ „ „ 7° 6·229 g }

3. Zusammenstellung.

Um den Vergleich zu erleichtern, seien nochmals die physikalischen Eigenschaften der oben angeführten zwei Reihen von Bromiden und Jodiden angeführt.

Verbindung	Schmelzpunkt	Löslichkeit	Temperatur	Lösungsmittel
Äthylentrimethylendipiperididdibromid	—	5·381	19—20°	75%iger Alkohol
Trimethylenäthylendipiperididdibromid	—	8·197	19—20°	75%iger Alkohol
Äthylentrimethylendipiperididdijodid	300° (Zers.)	4·926	7°	Wasser
Trimethylenäthylendipiperididdijodid	282° „	6·275	7°	Wasser

Es bleibt daher kein Zweifel, dass bei der Addition, einerseits von Trimethylendibromid an Äthylendipiperidid, anderseits von Äthylendibromid an Trimethylendipiperidid, wenigstens zwei isomere Reihen von Salzen entstehen. Dass die in beiden Fällen erhaltenen Produkte Diammoniumsalze darstellen, geht einerseits hervor aus der Titrierbarkeit der ganzen Halogenmenge mit Silbernitrat in wässriger Lösung, was nicht möglich wäre, wenn in einem der beiden Fälle eine halbquaternäre Verbindung:

$$C_5H_{10}\overset{Br}{\overset{|}{N}}\begin{matrix} \diagup CH_2.CH_2.NC_5H_{10} \\ \diagdown CH_2.CH_2.CH_2.Br \end{matrix} \quad \text{resp.} \quad C_5H_{10}\overset{Br}{\overset{|}{N}}\begin{matrix} \diagup CH_2.CH_2.CH_2.NC_5H_{10} \\ \diagdown CH_2.CH_2.Br \end{matrix}$$

vorliegen würde, anderseits aus der völlig neutralen Reaktion der Verbindungen. Demgegenüber hat es sich während meiner Untersuchungen herausgestellt, dass wenn nur ein Alkylhaloid an ein Alkylenpiperidid herantritt, wie z. B. in:

$$C_5H_{10}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{J}{|}}{N}}.CH_2.CH_2.NC_5H_{10},$$

die erhaltene Verbindung, entsprechend ihrer Natur als tertiäres Amin, eine stark alkalische Reaktion auf Lackmus, resp. Curcuma zeigt.

Es liegen also in den beiden Salzen der Äthylentrimethylenbase und der Trimethylenäthylenbase stereoisomere Verbindungen vor.

Bei diesem Teil der Untersuchung hat mir Hr. G. K. Bergman bewährte Hilfe geleistet.

4. Versuche zur Spaltung der beiden diquaternären Verbindungen in optisch aktiven Komponenten.

Versuche dieser Art hatten grosses Interesse, weil sie bei positivem Ausfall die Asymmetrie von Kombinationen des Typus Na_2bcd anzeigen würden.

Zu denselben wurde *d*-Kampfersulfosäure angewandt, welche Säure stark optisch aktiv ist und daher von Pope und von Kipping mit günstigem Erfolg in vielen Fällen angewandt worden ist.

Zur Bereitung der *d*-Bromkampfersulfonate wurden sowohl das Dibromid von Äthylentrimethylen- wie dasjenige von Trimethylenäthylendipiperidid in wenig Wasser gelöst, die Lösungen mit ihrer äquivalenten Menge von *d*-kampfersulfosaurem Silber versetzt und zur Koagulierung des Silberbromids zum Kochen erhitzt. Die von der Fällung abfiltrierten Lösungen, welche beim Erkalten nichts abschieden, wurden eingedampft, der abgeschiedene fein kristallinische Kristallbrei von der sirupförmigen Mutterlauge durch Streichen auf Ton befreit und die Kristalle aus kochendem Alkohol umkristallisiert. Dabei wurden schön kristallisierte Präparate erhalten, welche mittels Platinchlorid in die sehr schwer löslichen Chloroplatinate verwandelt wurden; dadurch wurde die zur Spaltung angewandte *d*-Kampfersulfosäure, welche in Wasser leicht löslich ist, wieder ausgeschieden. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Suspension der mit heissem Wasser sorgfältig ausgewaschenen Chloroplatinate resultierten schliesslich die entsprechenden Dichloride der eventuell gespaltenen Basen, und diese Salze wurden in dem Polarisationsapparat untersucht. Diese Umwandlungen, welche natürlich getrennt für die beiden Salzreihen ausgeführt wurden, lassen sich durch folgendes gemeinsame Formelschema ausdrücken:

$$C_5H_{10}\overset{Br}{\overset{|}{N}}\left<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\ CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}\right>\overset{Br}{\overset{|}{N}}C_5H_{10} \longrightarrow C_5H_{10}\overset{SO_3.C_{10}H_{15}O}{\overset{|}{N}}\left<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\ CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}\right>\overset{SO_3.C_{10}H_{15}O}{\overset{|}{N}}C_5H_{10} \longrightarrow$$

$$C_5H_{10}\overbrace{N\left<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\ CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}\right>N}^{PtCl_6}C_5H_{10} \longrightarrow C_5H_{10}\overset{Cl}{\overset{|}{N}}\left<\begin{matrix}CH_2\text{———}CH_2\\ CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}\right>\overset{Cl}{\overset{|}{N}}C_5H_{10}$$

Wenn eine Spaltung in aktive Komponenten eingetreten wäre, müssten die von dem Umkristallisieren aus Alkohol abfallenden Mutterlaugen die andere aktive Komponente in beiden Fällen enthalten. Die nach dem Extrahieren der fein gepulverten Tonplatten mit heissem Wasser erhaltenen Lösungen wurden daher mit den alkoholischen Mutterlaugen vereinigt und nach Verdampfen des Alkohols wieder mit Platinchlorid in die Chloroplatinate verwandelt, diese mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die von Platinsulfid abfiltrierten Lösungen der Dichloride polarisiert.

Wie ich vorgreifend bemerke, zeigten sich alle vier Lösungen, von denen zwei aus dem Äthylentrimethylendipiperididdibromid, die beiden andern aus dem Trimethylenäthylendipiperididdibromid erhalten worden waren, inaktiv. Die beiden Diammoniumdibromide liessen sich, wenigstens mittels der *d*-Kampfersulfosäure, nicht in aktive Komponenten spalten.

Ich lasse zunächst einige Details von der Untersuchung folgen, um später zu der Diskussion der Ergebnisse überzugehen.

Das Di-*d*-kampfersulfonat von Äthylentrimethylendiperidid, welches nach dem obigen Verfahren erhalten wurde, kristallisiert aus 96-prozentigem Alkohol, worin es sehr schwer löslich ist, in grossen, silberglänzenden Blättchen. Eine Schwefelbestimmung nach Carius stimmte auf die erwartete Zusammensetzung:

0·1055 g Substanz gaben 0·0726 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{35}H_{60}N_2S_2O_8$		Gefunden
S	9·14 %	9·45 %

Eine Lösung der Verbindung in Wasser zeigte (bei $p = 8{\cdot}6\%$, $l = 2$, $d = 1{\cdot}0212$, $t = 20^0$) den Rotationswinkel von $\alpha_D^{20} = +8{\cdot}2^0$, woraus $[\alpha]_D = 46{\cdot}7$ berechnet wird.

Das Chloroplatinat von Äthylentrimethylendipiperidid ergab den normalen Platingehalt:

0·0986 g Substanz lieferten 0·0298 g Pt.

Berechnet für $C_{15}H_{30}N_2PtCl_6$		Gefunden
Pt	30·2 %	30·22 %

Das aus dem Chloroplatinat erhaltene Dichlorid, $C_{15}H_{30}N_2Cl_2$, bildete eine weisse Kristallmasse, welche exsikkatortrocken folgenden Chlorgehalt aufwies:

0·1395 g Substanz entsprachen 9·0 ccm $^1/_{10}$-norm. Silberlösung.

Berechnet für $C_{15}H_{30}N_2Cl_2$		Gefunden
Cl	22·93 %	22·86 %

Eine aus dem Dichlorid bereitete, etwa 5%ige Lösung zeigte sich im 2-dm-Rohr inaktiv.

Die, wie oben angegeben, aus den Mutterlaugen des Di-*d*-Kampfersulfonats von Äthylentrimethylendipiperidid bereitete, etwa 5%ige Lösung des Dichlorids, $C_{15}H_{30}N_2Cl_2$, zeigte sich ebenfalls inaktiv.

Das Di-*d*-kampfersulfonat von Trimethylenäthylendipiperidid, nach dem oben angegebenen Verfahren dargestellt, bildet ebenfalls silberglänzende Blättchen, deren äusserer Habitus aber von dem Di-*d*-kampfersulfonat des Äthylentrimethylendipiperidids verschieden ist. Auch zeigt jenes eine viel grössere Löslichkeit in 96%igem Alkohol, als dieses.

Analyse:

0·1007 g Substanz gaben nach Carius 0·0677 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{35}H_{60}N_2S_2O_8$	Gefunden
S	9·14 %	9·23 %

Die Bestimmung des Drehungsvermögens ergab $\alpha_D^{n} = +3·9^0$ (bei $l = 1$, $d = 1·016$, $p = 8·9\%$, $t = 20^0$), woraus $[\alpha]_D$ zu $+43·1$ berechnet wurde.

Das Chloroplatinat von Trimethylenäthylendipiperidid bildete kleine, in Wasser sehr schwerlösliche Nadeln:

0·1275 g Substanz gaben 0·0384 g *Pt*.

	Berechnet für $C_{15}H_{30}N_2PtCl_6$	Gefunden
Pt	30·2 %	30·12 %

Das aus dem Chloroplatinat dargestellte Trimethylenäthylendipiperididdichlorid stellte eine weisse Kristallmasse dar. Dieselbe wurde nach dem Trocknen im Exsikkator analysiert:

0·1431 g Substanz entsprachen 9·2 ccm 1/10-norm. Silberlösung.

	Berechnet für $C_{15}H_{30}N_2Cl_2$	Gefunden
Cl	22·93 %	22·78 %

Eine etwa 5%ige Lösung zeigte sich in dem 2-dm-Rohr inaktiv. Dasselbe Resultat wurde, wie eingangs erwähnt, auch mit einer Lösung des Dichlorids erhalten, welches nach Verarbeitung der Mutterlaugen der Disulfonatdarstellung resultierte.

Bei der Ausführung der Spaltungsversuche wurde ich von Hrn. J. Hämäläinen unterstützt.

5. Die Konfiguration der Isomeren.

Eine anschaulichere Vorstellung über die Konfiguration der beiden Reihen von stereomeren Verbindungen, welche durch Kombination

einerseits von Trimethylenbromid mit Äthylendipiperidid, anderseits von Äthylenbromid mit Trimethylendipiperidid entstanden sind, erhielt man in folgender Weise. Der mittlere ringförmige Kern ist gesättigt und siebengliedrig, er besteht aus fünf Kohlenstoffatomen und zwei Stickstoffatomen und lässt sich daher, unter den Kohlenstoffringen, mit dem Heptamethylenkern vergleichen. Denkt man sich im Heptamethylen je ein Wasserstoffatom an den Kohlenstoffatomen 1 und 4 durch Karboxyl ersetzt, so würde man zu der (noch nicht dargestellten) 1,4-Heptamethylendikarbonsäure gelangen. Diese Säure müsste, wie eine Menge Untersuchungen in den andern Polymethylenreihen dargetan haben, in zwei geometrisch isomeren Formen, einer *cis-* und einer *trans*-Form, auftreten. Denkt man sich ferner in diesen Säuren die Kohlenstoffatome 1 und 4 durch Stickstoff, die beiden Karboxyle durch die beiden Piperidinreste (C_5H_{10}) und den Wasserstoff an den genannten Kohlenstoffatomen durch Brom ersetzt, so würde man zu den vorliegenden Formen von Stickstoffisomeren gelangen, wie folgende Schemas zeigen:

```
              cis-Säure                                      trans-Säure
 H    CO2H            Br    C5H10            H    CO2H            Br    C5H10
   \ /                  \  //                  \ /                  \  //
    C                    N                      C                    N
   / \                  / \                    / \                  / \
H2C   CH2            H2C   CH2              H2C   CH2            H2C   CH2
 |     |              |     |                |     |              |     |
 |    CH2             |    CH2               |    CH2             |    CH2
 |     |   CO2H       |     |  C5H10         |     |   H          |     |   Br
H2C    C /           H2C    N //            H2C    C /           H2C    N /
   \  /  \ H            \  /  \ Br             \  /  \ CO2H         \  /  \\ C5H10
    CH2                  CH2                    CH2                  CH2
 \_____________________________/              \_____________________________/
```

Doch ist ausdrücklich zu bemerken, dass die Ähnlichkeit nur eine rein schematische und keine wirkliche ist. Denn je nachdem, wie man sich die gegenseitige Lage der Valenzrichtungen des fünfwertigen Stickstoffs vorstellt, kann eine grössere oder kleinere Anzahl von inaktiven Isomeren existieren, während von der hypothetischen Heptamethylendikarbonsäure nur zwei inaktive Formen zu erwarten sind.

Die Spaltungsversuche der beiden stereomeren Dibromide obiger schematischen Konfiguration haben, wie gezeigt, keinen Erfolg gehabt. Aus negativen Versuchen dürfen keine sichern Schlüsse gezogen werden, obwohl man eben bei stereochemischen Untersuchungen oft zu solchen greifen muss. Bildet ja der negative Ausfall der Spaltungsversuche bei einer grossen Menge aliphatischer und aromatischer Verbindungen mit symmetrischem Bau eine der wesentlichsten Stützen für die Theorie von van 't Hoff und Le Bel über das asymmetrische Kohlen-

stoffatom, sowie für die Ansicht, dass die Valenzrichtungen der Stickstoffverbindungen vom Ammoniaktypus in einer Ebene liegen.

Unter der Voraussetzung, dass die Unspaltbarkeit der beiden untersuchten stereomeren Bromide und anderer ähnlicher Verbindungen auch bei weitern Versuchen sich bestätigen wird, würden sich recht interessante Schlüsse über die Konfiguration der Verbindungen mit pentavalentem Stickstoff ergeben. Wenn ich schon jetzt auf Erwägungen dieser Art eingehe, tue ich es aus dem Grunde, dass die durch Unspaltbarkeit gegebenen Fingerzeige mit andern wichtigen Ergebnissen der Raumchemie des Stickstoffs in guter Übereinstimmung stehen. Zugleich möchte ich die Wichtigkeit, die Konfiguration der Ammoniumverbindungen an Körpern zu studieren, welche, wie die von mir untersuchten, vier von den fünf Valenzen als Ringelemente enthalten, besonders hervorheben. In diesen Fällen ist nämlich eine Umlagerung unter Vertausch zweier Valenzeinheiten, welche nach den Versuchen Le Bels und Wedekinds sonst sogar sehr leicht stattfindet, ausgeschlossen.

Wenn also die beiden inaktiven Stereomeren der Struktur:

$$\bigcirc\!\!>\overset{Br}{\overset{|}{N}}\!<\!\begin{matrix} CH_2 \text{———} CH_2 \\ CH_2 . CH_2 . CH_2 \end{matrix}\!>\!\overset{Br}{\overset{|}{N}}\!<\!\bigcirc$$

keine racemischen Verbindungen und daher unspaltbar wären, so folgt aus dem Satze Pasteurs, dass ihre Moleküle symmetrisch sein müssen. Die Symmetrieebene müsste dann die Ebene des mittlern, siebengliedrigen Ringes sein, welche Unsymmetrie einschliesst. Da eine Stereomerie bei dem obigen Gebilde unmöglich ist, falls sämtliche Kohlenstoff-, Stickstoff- und Bromatome in einer und derselben Ebene liegen, müssten ihre Moleküle teilweise räumlich angeordnet sein. Die einzige Anordnung der verschiedenen Teile des Moleküls, welche einen symmetrischen Bau desselben zulässt, ist diejenige, dass die beiden Bromatome in der Ebene des mittlern Ringes und die beiden Piperidinringe in je zwei dagegen wagerecht stehenden Ebenen liegen, so dass die Symmetrieebene dieselben in zwei gleiche Hälften teilt. Bei allen andern Anordnungen tritt Asymmetrie ein.

Die Konfiguration der beiden Stereomeren liesse sich durch die Fig. 4 und 5 veranschaulichen.

Ausserdem müsste eine dritte, durch die Fig. 6 dargestellte inaktive, nicht spaltbare Konfiguration des Moleküls möglich sein; der entsprechende Körper könnte vielleicht durch Kombination von Bromäthylpiperidid mit Bromtrimethylenpiperidid:

$$\begin{array}{l} C_5H_{10}N{-}CH_2.CH_2.Br \\ \quad + \\ Br.CH_2.CH_2.CH_2{-}NC_5H_{10} \end{array} = C_5H_{10}\overset{Br}{\overset{|}{N}}\begin{array}{l} CH_2{-}{-}{-}CH_2 \\ CH_2.CH_2.CH_2 \end{array}\underset{\overset{|}{Br}}{N}C_5H_{10},$$

darstellbar sein. Da aber diese beiden Komponenten wahrscheinlich auch untereinander reagieren würden, wird es wahrscheinlich mit einigen Schwierigkeiten verbunden sein, den gesuchten Körper neben den beiden andern, nämlich den Dibromiden von Diäthylen- und dem Ditrimethylendipiperidid, aufzufinden, resp. zu isolieren.

In allen diesen Gebilden liegen also der mittlere Kern und die beiden Bromatome in der Ebene des Papiers, welche ausserdem durch die beiden Mittellinien der Piperidinkerne geht; die beiden letztern liegen dagegen in zwei andern Ebenen (in den Figuren schraf-

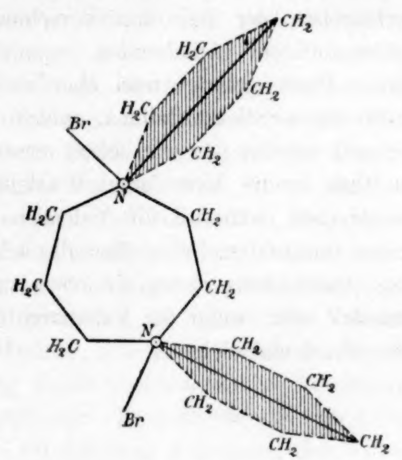


Fig. 5.

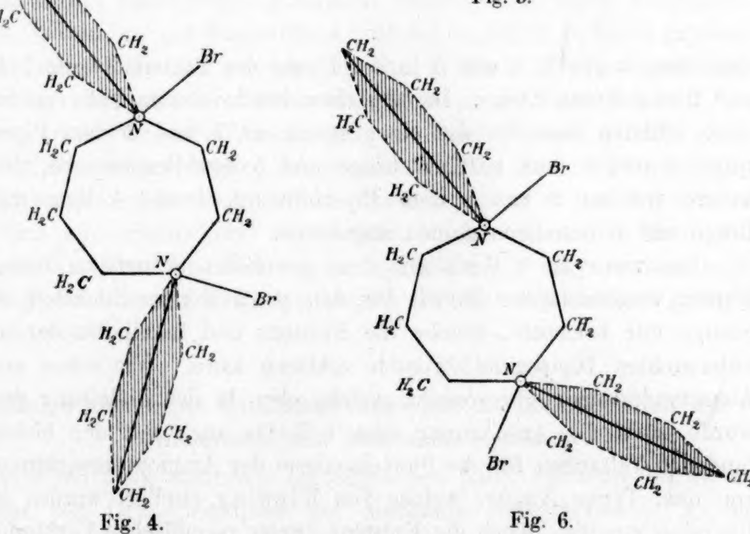


Fig. 4. Fig. 6.

fiert), welche zu dieser wagerecht stehen.

In den Figuren sind die Richtungslinien der fünf Stickstoffvalenzen in der Weise gezeichnet, dass sie räumlich möglichst gleichförmig ver-

teilt sind. Nun ist es ohne weiters ersichtlich, dass die obigen Erläuterungen ebenfalls zutreffen, wenn die Richtungslinien der die Bromatome bindenden Valenzen eine Gerade mit der entsprechenden, nach der entgegengesetzten Richtung liegenden Valenz des mittlern Ringes bilden. Dies ändert in den Symmetrieverhältnissen nichts, ebenso wie man das reguläre Tetraeder zur Erläuterung der sterischen Verhältnisse der bei den verschiedenartigsten, ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthaltenden organischen Verbindungen gut anwenden kann. Dann gelangt man aber zu der Verteilung der Valenz eines fünfwertigen Stickstoffatoms, welche von van 't Hoff in Erwägung gebracht worden ist; wie schon erwähnt worden ist, wird der Stickstoff von ihm in die Mitte eines Würfels verlegt, von dessen Ecken drei frei bleiben, während die Valenzen nach den fünf übrig bleibenden Ecken ausstrahlen. Wie ebenfalls schon oben gezeigt wurde, lässt sich diese Anschauung durch ein oben und unten ungleichförmiges Doppeltetraeder oder, wenn die Valenzrichtungen allein zum Vorschein kommen, durch das Schema:



darstellen, worin 3, 4 und 5 in der Ebene des Papiers liegen, 1 hinter und 2 vor dieser Ebene. In dem oben beschriebenen Fall von Stereomerie dürften dann für das eine Stereomere 1 und 2 dem Piperidinringe, 3 und 4 dem mittlern Ringe und 5 den Bromatomen, für das andere würden 2 und 3 dem Piperidinring, 1 und 4 dem mittlern Ringe und 5 den Bromatomen angehören.

Das von van 't Hoff mit dem gewohnten Scharfsinn dieses Gelehrten vorgeschlagene Modell für den pentavalenten Stickstoff ist die einzige mir bekannte, welche die Existenz und Inaktivität der beiden untersuchten Dipiperididdibromide erklären kann. Wie schon aus der Auseinandersetzung hervorgeht, welche oben in der Einleitung gegeben wurde, steht die Anschauung van 't Hoffs auch mit den bisher gefundenen Tatsachen für die Stereoisomerie der Ammoniumverbindungen von dem Typus Na_3bc, welche von Kipping studiert worden ist, in Übereinstimmung. Auch die Existenz zweier racemischen Verbindungen des Typus *Nabcde* nach Le Bel und Wedekind spricht nicht dagegen, doch ist die Anzahl solcher Isomeren wahrscheinlich eine noch grössere.

Eine anschauliche Vorstellung über dieses Modell erhält man, wenn

man das Stickstoffatom in die Mitte eines Tetraeders verlegt und annimmt, dass vier der Valenzrichtungen den Mittelpunkt mit den vier Ecken verbinden, während die fünfte durch den Mittelpunkt und den Schwerpunkt einer der Tetraederflächen geht. Diese Anschauung stimmt, wie ich zur Korrektur bemerke, mit der von Wedekind[1]) jüngst ausgesprochenen Ansicht überein, dass das Kation, *Nabcd*, einer Ammoniumverbindung *Nabcde* tetraedrische Gruppierung und darauf beruhende Aktivität zeigt.

Noch ein paar Worte über die Frage, ob es zulässig ist, aus der Konfiguration einer Ammoniumverbindung, in welcher vier der Stickstoffvalenzen an je zwei Ringsystemen beteiligt sind, auf die Konfiguration eines ähnlichen Atomkomplexes zu schliessen, worin sämtliche um den Stickstoff gelagerten Gruppen frei sind und keinem Ringsysteme angehören. Meiner Ansicht nach übt die Ringbindung keinen andern erheblichern Einfluss aus, als den, dass die Lage der Valenzrichtungen des Stickstoffs eine viel stabilere geworden ist. Dass die Valenzen durch die Ringbindung keine besondere Ablenkung erfahren, beweist die Leichtigkeit, womit die Bildung dieser und anderer von Scholtz[2]) dargestellten ähnlichen Körper stattfindet. Es wird daraus ersichtlich, dass bei der Ringschliessung keine erheblichere Ablenkung der Valenzrichtungen des fünfwertigen Stickstoffs eintritt. Diejenigen Valenzrichtungen, welche an der Ringbildung teilnehmen, scheinen keine grössern Winkel miteinander zu machen, als die in einem Fünf-, Sechs- oder Siebenring vorhandenen. Daher wird man aus der Lage der fünf Valenzen, wenn vier derselben an je zwei Ringsystemen beteiligt sind, auch auf die entsprechenden Lagen derselben in einem isolierten Ammoniumkomplex schliessen können. Doch erscheint es mir wahrscheinlich, dass ein erheblicherer Unterschied in der chemischen Natur der einzelnen Gruppen eine Verrückung derselben aus der normalen mittlern Lage, wie diese z. B. in dem obigen, für Ammoniumchlorid gültigen ist, bewirken kann.

6. Einige allgemeine Gesichtspunkte über die Konfiguration der Ammoniake und Ammoniakderivate.

Wie ich oben mehrmals hervorgehoben habe, betrachte ich es als ein aus den Grundprinzipien der Mechanik hervorgehendes Axiom, dass, wenn die Valenzen eines mehrwertigen Atoms durch eine und

[1]) Diese Zeitschr. **45**, 247 (1903).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3047 (1902).

dieselbe Gruppe gesättigt sind, und wenn man von den intramolekularen Bewegungen absieht, die Valenzrichtungen eine möglichst stabile symmetrische Lage einnehmen. In dem Molekül des Wassers bilden daher die beiden Valenzen des Sauerstoffs eine Gerade:

$$H—O—H,$$

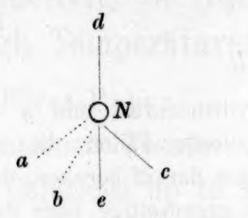
in dem Ammoniak liegen die drei Wasserstoffatome symmetrisch in einer Ebene verteilt:



und für das Molekül des Methans erscheint schliesslich das bekannte reguläre Tetraeder als die wahrscheinlichste Form. Erst wenn die Gruppen verschieden sind, machen sich nebenbei auch chemische Kräfte geltend. Die ursprünglich symmetrische Gestalt der Gebilde wird durch Anziehung, bezw. Abstossung der beteiligten Gruppen mehr oder weniger verzerrt. Daher erscheint bei Ammoniakderivaten des Typus $Nabc$ eine Ausdehnung im Raume und eine darauf beruhende Stereomerie möglich. Dass man eine räumliche Isomerie z. B. bei tertiären Aminen mit drei verschiedenen Alkylen, resp. Acylen bisher nicht beobachtet hat, könnte einerseits durch die chemische Ähnlichkeit der drei Gruppen erklärt werden, deren Schwerpunkte von der planen Anordnung nur unbedeutend abweichen würden. Anderseits könnte der negative Ausfall von derartigen Versuchen auf die verhältnismässig weit geringere Stabilität der Valenzlagen beim Stickstoff beruhen; dass letztere tatsächlich leicht versetzt werden, zeigen die vielen Versuche Wedekinds ganz evident. Anders liegen die Verhältnisse, wenn zwei von den Valenzen des dreiwertigen Stickstoffs durch Bindung an einem und demselben andern Atom festgelegt worden sind. Dadurch wird der Umtausch verhindert, und Isomere können auftreten, wie z. B. in den von Hantzsch studierten stereomeren Oximen. Auch hier ist nebenbei die Natur der dritten am Stickstoff gebundenen Gruppe von Einfluss, da viele Verbindungen des Typus $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>C = N—R_3$ nur in einer einzigen Form bekannt sind; z. B. die Hydroxylgruppe, welche in den Oximen und den Hydroxamsäuren vorhanden ist, begünstigt entschieden diese Isomerieerscheinung.

Geht nun eine Ammoniakverbindung in eine Ammoniumverbindung über, so sind die von den hinzutretenden beiden neuen Valenzen gebundenen Gruppen einerseits bestrebt, eine für ihre intramolekulare

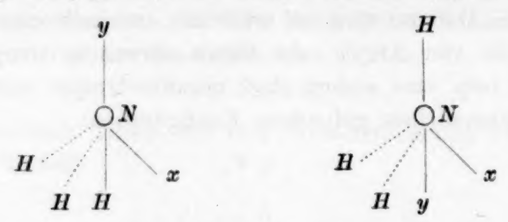
Bewegung möglichst günstige Lage einzunehmen, anderseits macht sich ihre Einwirkung auf die schon vorhandenen Gruppen, resp. das Zentralatom geltend. Daraus wird es erklärlich, weshalb eine Ammoniumverbindung, die vier Alkyle oder damit verwandte Gruppen und ein Halogenatom, resp. eine andere stark negative Gruppe enthält, die oben als die wahrscheinlichste gefundene Konfiguration:



einzunehmen geneigt ist. Der mit *e* bezeichnete negative Rest zieht die drei Alkyle des ursprünglichen Ammoniakderivates an, gleichgültig, ob sie vorher in einer und derselben Ebene oder nicht vorhanden waren, und das vierte mit *d* bezeichnete Alkyl nimmt, falls keine von den Gruppen *a*, *b* und *c* eine besondere Anziehung, resp. Abstossung auf dasselbe ausübt, die durch das Stickstoffatom und den negativen Rest *e* bestimmte mittlere Lage in der Verlängerung der durch *e* angezeigten Valenzrichtung jenseits des Stickstoffatoms. Wie ich aber schon angedeutet habe, kommt wohl der Gruppe *d* selten diese symmetrische Lage zu, da auch die übrigen Gruppen ihre Affinität ausüben. Daher werden wohl in den meisten Fällen sowohl *d* wie *e* eine etwas andere Lage einnehmen. Dies wirkt aber auf die Isomerieerscheinungen, wie sie uns bei den experimentellen Arbeiten entgegentreten, der Hauptsache nach gar nicht ein.

Im Lichte des oben dargelegten erscheint die von Bischoff, Wedekind u. a. vertretene Ansicht, dass das Halogenatom in den Ammoniumverbindungen eine bestimmte Valenz beansprucht, plausibel. Dass dies aber eine dem pentavalenten Stickstoff eigens zukommende Eigenschaft wäre, bin ich entschieden abgeneigt anzunehmen. Die Erscheinung hat ihren Grund nur in den Affinitätswirkungen, welche sich zwischen den Gruppen abspielen. Wenn ein Amin eine Säure addiert, deren Ion keinen ausgesprochenen negativen Charakter besitzt, so kann dies sowohl in einem wie in anderm Sinne erfolgen; d. h. der Säurerest vermag sowohl die Stellung *d* wie *e* in dem obigen Schema einzunehmen. Dadurch wird die Bildung der von Kipping beobachteten stereomeren Formen des α-Hydrindamins und anderer primärer Amine der cyklischen Reihe mit optisch aktiven Säuren erklärlich, insoweit

diese Stereomerie auf dem Stickstoff beruht. Die beiden Formen lassen sich, wie früher angegeben, darstellen durch die Symbole:



in denen x den Hydrindenrest und y den aktiven Säurerest bezeichnen. Dass in diesen Fällen die Stereomerie zum Vorschein kommt, könnte einerseits darauf beruhen, dass durch die relativ grossen Gruppen x und y die gegenseitige Lage der Valenzrichtungen um das Stickstoffatom stabilisiert worden ist, anderseits ist anzunehmen, dass durch die Gegenwart des alicyklischen Systems x — diese Art der Stereomerie ist bisher nur beim α-Hydrindamin, α-Amino-β-methylhydrinden und Menthylamin[1]) beobachtet worden — die drei Valenzrichtungen des trivalenten Stickstoffs in diesen Aminen, schon vor der Addition der aktiven Säure Hy und auch nach derselben, nicht in einer Ebene liegen. Möglicherweise spielt ferner die Asymmetrie der Moleküle der ursprünglichen Amine bei dieser Verteilung der Valenzrichtungen eine Rolle. —

Die oben entwickelte Anschauung über die Verteilung der Valenzrichtungen des fünfwertigen Stickstoffs soll fernerhin auch in anderer Weise experimentell geprüft werden.

[1]) Kipping, Journ. Chem. Soc. **83**, 873. 889. 902. 913. 918. 938 (1903).

Helsingfors, Universitätslaboratorium, im August 1903.

The Electrical Conductivity of Aqueous Solutions at High Temperatures.

First Paper.

Description of the Apparatus. Results with Sodium- and Potassium Chlorides up to 306°[1].

By

Arthur A. Noyes and **William D. Coolidge.**

(With 12 figures in the text.)

Contents:

I. Plan of the Investigation.

Only a few isolated experiments have been previously published on the electrical conductivity of salt aqueous solutions above 100°. Sack[2]) investigated the conductivity of three copper sulphate solutions up to 120°. Maltby[3]) found that upon heating up to 237° the conductivity of an aqueous potassium chloride solution steadily diminished. Hagenbach[4]) observed a maximum in the molecular conductivity of a 0.01-normal potassium chloride solution. In all of these experiments the conductivity cell was made of glass, and was necessarily very small; therefore, owing to the solubility of glass at these temperatures and to

---

[1]) Presented before the American Academy of Arts and Sciences at a meeting held Oct. 14, 1903.

[2]) Wied. Ann. 43, 212—224 (1891).

[3]) This Zeitschr. 18, 155 (1895).

[4]) Drude's Ann. 5, 276—312 (1901).

the danger of polarization of the small electrodes used, the results have little significance.

Believing that accurate conductivity measurements through a wide range of temperature extending up to or nearly to the critical point would yield results of considerable theoretical interest, we have undertaken an investigation in this direction.

The first and most difficult part of this research consisted in the construction of a conductivity-cell composed internally of material unacted upon by aqueous solutions and capable of withstanding without leakage the high vapor-pressure of such solutions up to the critical temperature. After working continuously for three years upon this problem, we have succeeded in overcoming the mechanical difficulties and in constructing a platinum-lined bomb with insulated electrodes which remains perfectly tight at any rate up to 306°, which occasions only an unimportant contamination even in salt solutions as dilute as $^1/_{2000}$ molar, which yields conductivity measurements accurate to 0·25 per cent or less, and which at the same time makes possible specific volume determinations, which are essential to the interpretation of the results. Now that a knowledge of the necessary mechanical devices has been acquired, the making of such a bomb is an easy task for a skilled instrument-maker. We shall therefore in this article first describe in full detail, with the help of working drawings, the apparatus used, and especially the construction of the bomb, in order to make it available for investigators who desire to pursue researches of the same kind or those requiring similar apparatus (such, for example, as a calorimetric bomb).

We have thus far been able to investigate only two dissolved substances — potassium and sodium chloride — but have made conductivity and specific volume measurements with their solutions at various temperatures ranging from 26° to 306° and at various concentrations between 0·1 and 0·0005 molar. The work will be extended during the coming year to other substances, and if possible to the critical temperature; but as it will be carried on in part by other workers and under the auspices of the Carnegie Institution, it has seemed appropriate to publish the results already obtained, especially as these seem to justify several interesting conclusions of a general character.

In concluding these introductory statements, it gives us much pleasure to acknowledge our great indebtedness to the American Academy of Arts and Sciences, which by liberal grants made from the Rumford Fund of the Academy has given us substantial assistance in meeting the considerable expense involved in this investigation.

II. Description of the Apparatus.

1. The Conductivity-Cell or Bomb.

A vertical section of this is shown in $^8/_9$ the natural size in Fig. 1. It is a cylindrical vessel (*A*) with a cover (*B*) which is held in place by the large nut (*C*). *A*, *B* and *C* are made of soft crucible steel. To prevent contamination, the bomb is lined throughout with sheet platinum (0·41 mm thick). The cover joint is made tight by a little packing ring, made of pure gold wire, which fits into a shallow V-shaped groove. As may be seen in the diagram, the platinum lining, indicated by a heavy line, goes under this ring and a little distance beyond it, the outer edge being fastened to the shell by eight small steel screws, of which two are shown. The lower vessel has a capacity of about 122 ccm.

The body of the bomb serves as one electrode, connection being made with it by means of the large binding post on the top of the nut *C*. The second electrode is brought in through the bottom of the bomb, and is insulated from the latter by means of the mica washer *M*, the air space *S*, and the quartz-crystal piece *Q*. The body of this electrode is of steel, but its upper part is covered with sheet platinum. On the bottom of the crystal piece is turned a single sharp V-shaped ridge, and this rests on a flat gold washer which is inserted between the crystal and the bottom of the bomb. Another gold washer is placed between the upper part of the electrode and a second V-shaped ridge turned on the upper face of the crystal. The nut *N*, fitting on the lower, threaded end of the electrode, draws the latter down, thus forcing the ridges of the crystal into the soft gold and making the joints tight. *Z* is a brass washer which by its greater expansion-coefficient, makes up for the difference in the expansion, upon heating, of the quartz crystal and of that part of the steel electrode which lies within. The second nut, on the lower end of the electrode, serves to bolt on a small copper tag to which the wire L_2 is silver-soldered. The quartz piece *Q* is extended in the form of a cup above the electrode, so as to increase the resistance-capacity of the cell.

In the cover, *B*, is a narrow cylindrical chamber, provided with an „auxiliary electrode“, which is insulated in just the same way as the lower electrode. The purpose of this small chamber with the auxiliary electrode is two-fold: first, it serves as a safety device, showing that the bomb has not become completely full of liquid; and secondly, it furnishes a means of measuring the specific volume of the solutions.

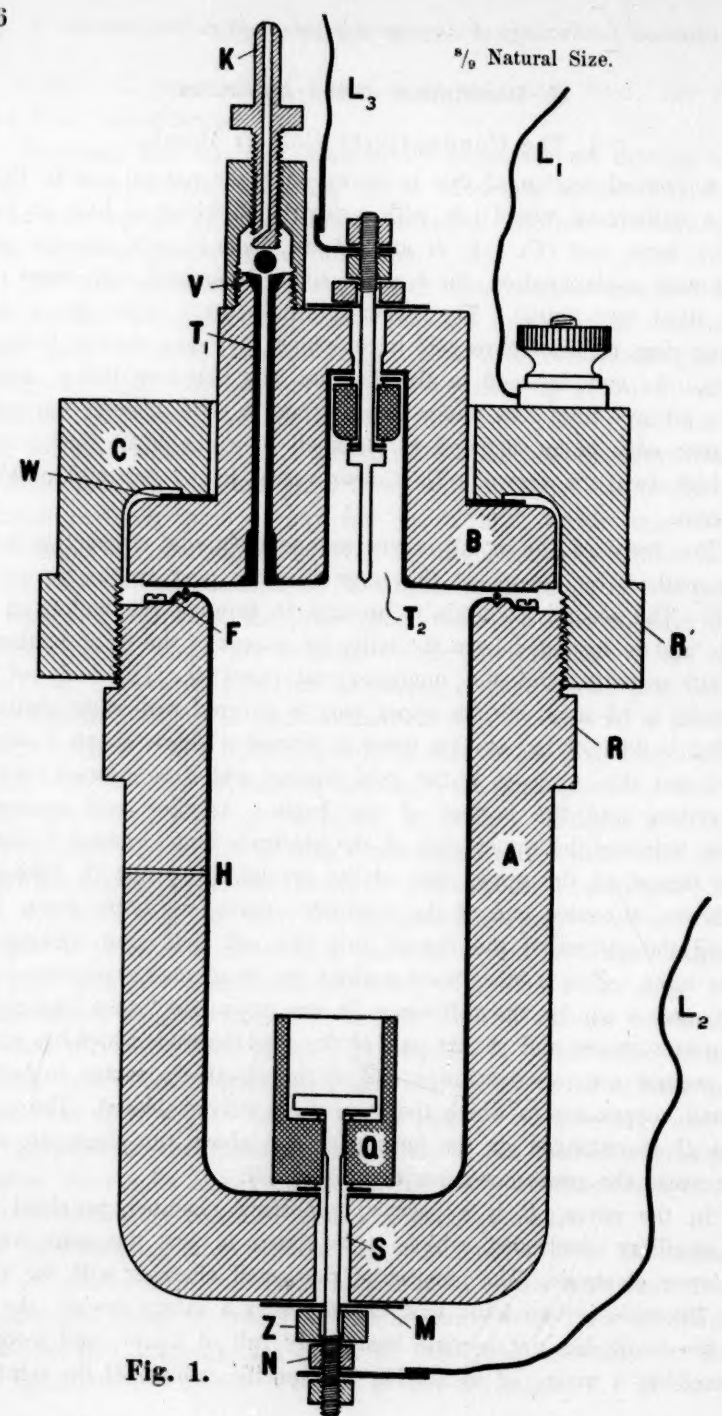


Fig. 1.

The first provision is necessary since the bomb is designed to withstand the vapor pressure, but not the fluid pressure of the liquid. A knowledge of the specific volume is required in order to calculate the equivalent from the observed conductivity. A measurement of the resistance between L_1 and L_3 together with a measurement of that between L_1 and L_2, when preceded by a calibration, which may be made once for all, shows, as will be explained more fully in Section VI, at any time after the solution has expanded sufficiently to come in to contact with the auxiliary electrode, just how high the liquid stands, and therefore how much vapor space remains.

The small platinum tube, T_1, serves to exhaust the air from the bomb. The method of doing this will be apparent from the diagram and the following description. The hollow screw K is connected by means of rubber tubing with a Richards' water pump, and is at first raised so that air can come out under the little steel bicycle ball which rests on the upper end of the platinum tube. After the air is removed until a pressure-gauge shows a pressure within of about 2 cm, and while the pump is still in operation, the part K is screwed down, thus forcing the steel ball on to its seat and closing the end of the tube.

The solution comes into contact with nothing but platinum, quartz-crystal and gold, except at the top of the narrow tube T_1, where it may touch the steel ball. The latter could be gold-plated, but this has proved unnecessary, since there is scarcely any circulation through the narrow tube.

The lower electrode, as well as the auxiliary electrode and its surrounding tube, are well platinized. The body of the lining is not platinized, since on account of its great surface this is not necessary.

2. The Conductivity Measuring Apparatus.

The conductivity was measured by the ordinary Kohlrausch-Wheatstone Bridge method, using the induction coil and telephone. The slide wire was of platinum-iridum; it was one meter in length and 0·4 mm in diameter. The resistance coils, 2000 ohms in all (or 4000 ohms in a few measurements) were of manganine. The whole conductivity apparatus was mounted on a small portable table so that it could be moved about as the bomb was changed from one heating bath to another. It was always kept at a distance from the heaters. No temperature correction needed to be applied to the resistance coils. Heavy flexible copper leads were used up to within a few centimeters of the top of the heaters where they were joined by means of brass connectors

to the smaller copper wires, L_1, L_2, L_3, coming from the bomb. A double-throw switch served to connect the conductivity apparatus with L_1 and L_2 or with L_1 and L_3.

3. The Heaters.

Conductivity measurements were made at about 26°, 140°, 218°, 281°, and 306°. The first of these temperatures was attained by immersing the bomb in a bath of commercial xylene contained in a double-walled, well-jacketed, metal cylinder. Xylene has the advantages that it is a good insulator, non-corrosive, and not very volatile, and that the bomb can be transferred from it directly, without cleaning, into the xylene-vapor bath by which the next higher temperature was attained. The liquid was stirred by a small propeller, and was heated electrically at will with the help of a platinum helix immersed in it.

For all the higher temperatures, vapor-baths were employed, as these furnish the only safe and rapid method of heating. The temperature adjusts itself automatically, and can never rise much above the ordinary boiling-point, thus giving protection against overheating and undue expansion of the liquid within the bomb, which by completely filling it might cause it to burst. Moreover, if the bomb should spring a leak, it would be dangerous in the case of a liquid bath; for the steam, escaping under such pressure, might throw some of the hot liquid on to the observer. Steam leaking out into the hot vapor, on the other hand, causes no annoyance further than that arising from the odor of the vapor and the loss of the material in the case of the expensive substances. An air bath would, of course, not be open to this objection; but the heating would be extremely slow and non-automatic.

An elevation of one of the heaters — all of which were substantially alike — with the bomb in place is presented in Fig. 2. The bath is made of a piece of wrought-iron pipe, *A*, 16 cm in diameter and 40 cm long, with a bottom piece welded in. Near the top two pieces of iron pipe, *C*, about 2 cm in diameter and 25 cm long are screwed in, to serve as condensers. These condenser tubes are given a slight pitch; but their outer ends should not be higher than the top of the heater. To increase their efficiency, a loose roll of iron wire-gauze is put into each of them. The top of the bath, which should be turned off square in the lathe, is covered with a large watch glass, *D*, in which holes are drilled for the thermometer, *T*, and the lead-wires to the bomb. A tube of thin sheet iron, *Q*, about 12 cm in diameter with a flange at the bottom, is placed in the heater and held in the

middle by projecting pins. Small holes are drilled through this tube at the bottom and two rows of large holes at the top. The function of this tube is to prevent the bottom of the bomb from getting hotter than the top; for, if it does this by ever so little, a constant evaporation and condensation goes on in the bomb, which interferes with the readings

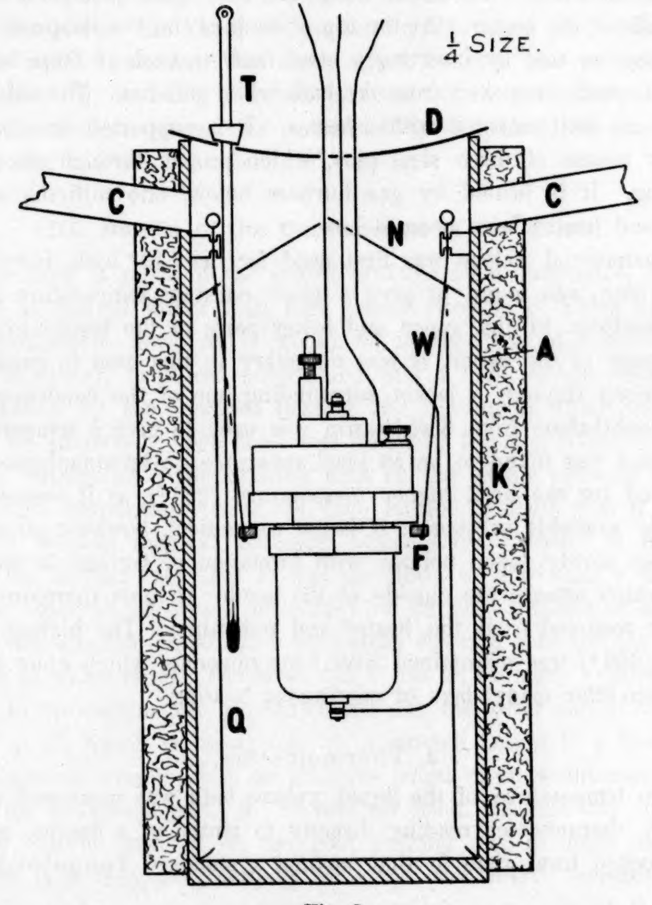


Fig. 2.

of the auxiliary electrode and the specific volume determinations. The inverted mica cone, *N*, is put in for the same purpose: it prevents the cold, condensed vapor from dripping on to the top of the bomb. These arrangements also protect the bomb more effectually from radiation and convection-currents from the walls of the heater. The holes in the glass cover through which the lead-wires and the thermometer enter are but

little larger than these, so as to prevent loss of vapor. The thermometer is supported by means of a cork stopper which rests on the top of the watch glass. The insertion of cork stoppers in the holes is not advisable, as they cause the hot liquid to escape through their pores. The bomb is supported in the heater by means of a brass frame, *F*, and suspension wires, *W*, which hang on two steel pins screwed into the walls of the heater. At the top of each of the two suspension wires is a loop, so that by inserting a steel hook in each of these loops, the bomb is easily removed from the bath while still hot. The sides of the heater are well jacketed with asbestos. It is supported on a metal tripod by means of three steel pins, which project through the asbestos covering. It is heated by gas burners below, one sufficing after the bomb and heater have become hot.

Commercial xylene was first used for the 140° bath, but the pure metaxylene was found to give a more constant temperature and one more uniform in the upper and lower parts of the bomb; to prevent the escape of the vapor, it was necessary in this case to cause water to circulate through a jacket surrounding one of the condenser tubes. Pure naphthalene from Kahlbaum was used to give a temperature of 218°, and was found to be an ideal substance. α-bromnaphthalene was employed for the next higher temperature (281°), as it seemed to be the only available substance; it is not convenient, however, since it decomposes slowly, upon boiling, with formation of tar and hydrobromic acid (which attacks the outside of the bomb): it must therefore be frequently removed from the heater and redistilled. The highest temperature (306°) was maintained with benzophenone, which boils unchanged even after many days of continuous heating.

4. Thermometers.

The temperature of the liquid xylene bath was measured with an ordinary thermometer reading directly to tenths of a degree, and this was checked from time to time against a standard Tonnelot thermometer.

For the higher temperatures, French mercurial thermometers, made by Alvergniat, with a range of 360° and graduation in degrees were used. By the use of a little reading telescope these thermometers were read with certainty to 0·1°. They were standardized as described in Section VI of this article. The mercury column was always completely immersed in the vapor, and, to take a reading, the thermometer was quickly raised only enough to render the meniscus visible above

the top of the heater. Repeated trials showed that the temperature of the bath throughout the space surrounding the bomb varied less than 0·1°, so that the exact position of the thermometer made no difference. Care had to be taken, however, that the mica shield above the bomb did not come in contact with the thermometer-stem, thus allowing the condensed vapor coming from the shield to run down and cool the bulb. It was feared that the vapor condensing on the upper part of the thermometer itself would have the same effect, but this was proved not to be the case by fastening a small inverted watch glass about midway on the thermometer stem: this carried off the drip from the upper part of the stem, but did not affect the reading.

III. Details of the Construction of the Bomb.

The shell is made of the softest crucible steel obtainable, because ductility is desired rather than high tensile strength[1]). Extra weight is not objectionable here, as it would be in the case of a calorimetric bomb; moreover, fear was entertained that a high carbon steel might be weakened by the repeated heating and cooling to which the bomb was to be subjected. The shell was designed for approximately equal strength throughout. The existing data on the tensile strength of steel at the high temperatures involved, only suffice to show that it is considerably weaker than at ordinary temperature. Owing to this fact and to the further fact that it was uncertain to how high a temperature the observations would ultimately be carried, a factor of safety of 20-fold was allowed, based upon the tensile strength cold and the critical pressure of water-vapor. The large nut *C* has an ordinary V-thread with 8 turns to the centimeter. To tighten the nut, the lower part of the bomb is held at *R*, which is hexagonal, by a wrench bolted to a firm table; while a second wrench, with an effective length of 46 centimeters, is placed on the hexagonal part, *R'*, of the nut itself. In this way sufficient pressure can be exerted on the gold packing ring to make the metal of which it is composed actually flow into the groove beneath, filling any little scratches or other depressions which may exist in the latter. Since there is a certain thickness of gold and platinum interposed between the cover and the lower part of the bomb, and since these both expand less than steel upon heating, it becomes necessary to use a compensating brass washer *W*, between the nut and the cover. The proper

[1]) Bessemer steel would probably be somewhat safer and will be used in future work.

thickness can be calculated from the known coefficients of expansion of the three metals. Care must be taken that the bearing surface of the nut, *C*, on the washer, *W*, is so large that the upward force of the steam acting on the cover does not compress the brass washer, and thus allow the cover to rise. Care must also be taken, and this is very important, that the distance from the center of this bearing surface to the axis of the bomb is less than the radius of the gold packing ring; otherwise the cover might turn on the ring while the nut was being tightened, which would prevent a tight joint from being secured. Various lubricants have been tried on the screw and on the top of the brass washer; but all of these, with the exception of graphite, have proved to be worse than nothing. Finely powdered graphite used dry is entirely satisfactory, however.

To facilitate the removal of the platinum lining, the inside of the steel shell was made slightly tapering (about 0·05 mm in 10 cm), and the little grooves left by the boring tool were carefully ground out.

In working with the bomb it proved to be necessary to drill a number of small holes through the steel shell, one of which is shown at *H* in Fig. 1. In the present bomb there are about 75 of these (probably half as many would have sufficed), well distributed over all its parts, *A*, *B* and *C*. These holes are 0·66 mm in diameter, — so small that they do not seriously weaken the shell and that the platinum lining is capable of withstanding the pressure over their areas. These holes are made necessary by the fact that without them some water gets trapped between the lining and the shell owing to slight leakage or permeation of the platinum itself when the bomb is first heated, the lining then being not in close contact with the shell at every point; and this water on subsequent heating exerts, owing to its expansion in the liquid state, an enormous pressure against the lining, causing little indentations in it and causing some water to flow back into the bomb, whereby contamination of the solution with iron is produced. The holes remedy entirely this difficulty, which otherwise becomes aggravated on each successive heating.

The lining of the lower part of the bomb, *A*, was made of a platinum-iridium alloy (2 percent. iridium) 0·40 mm thick; but pure platinum would be preferable, owing to its greater ductility; and it will be used in future work. The lining was made by Baker & Company of Newark, N. J. The flange, *F*, was originally made of the same material, but the closing of the bomb compressed the platinum each time under the ring so that it grew hard and thin and finally cracked

at the bottom of the groove. For this reason platinum-iridium alloy containing 15 percent. of iridium had to be substituted for the flange. This is so hard that it bids fair to wear indefinitely, and yet it is not so brittle that it cannot be forced into the groove in the steel without cracking. The flange could probably just as well be welded to the platinum cup, but in our bomb it was soldered to it with pure gold. Pure gold was also used freely in making repairs on the present lining when it tore, as it frequently did at the start before the necessity of the small holes in the shell and of several other precautions was understood. In the measurements made so far, the gold has exerted no deleterious influence.

The lining is made so as to fit as well as possible at the start. It is then inserted in the shell, the latter is placed in the lathe, and by means of a steel or agate burnisher the lining is spun in. This brings the lining for the most part in contact with the steel; but nothing can be done at the bottom in this way. By means of a piece of soft wood and a mallet, however, the bottom also can be made to fit closely. The flange at the top is now spun over in the lathe. The stiff alloy is easily and safely brought down into the sharp groove by proceeding as follows: One end of a short piece of brass rod 3 or 4 mm in diameter is filed to a sharp V. Using this and a small hammer, the platinum can be driven down almost to the bottom of the groove. After every half dozen strokes the brass V will have to be sharpened. The brass is considerably softer than the alloy, and so does it no damage. Other methods have been tried, such as forcing a ring of harddrawn copper wire down onto the platinum over the groove by means of the cover *B* and the large nut *C*. But the former method, although a little tedious, is much better. The sides of the groove in the steel make an angle of 90° with each other, and its depth is such that when a wire 0·8 mm in diameter is laid in it, about one half of the wire lies outside the groove.

After the lining has been made to fit as closely as possible, it should be removed from the shell and heated to redness to anneal it. Even the flange had better be treated in this way, since it is hard enough even after annealing. To remove the lining after it has been fitted in in the preceding manner, the following plan was adopted: Take a stick of soft wood, perhaps 20 cm long and 5 cm square, and whittle one end down so that it will slip easily into the bomb. Then take a piece of cotton cloth moistened with alcohol to remove any grease, wrap it over the small end of the stick, and then with a hammer

drive the latter tightly into the bomb. Now holding the bomb in the vise, grasp the projecting end of the stick firmly in the hands, and twist out the lining. This method never fails, provided the steel shell was ground reasonably smooth at the start.

To remove the lining after the bomb has once been heated is a much more difficult matter. It can be accomplished without lasting injury to the platinum cup, but it necessitates a new flange. The flange is bent up into line with the cup at three points and at these points a long piece of steel, about the size of a lead pencil and preferably elliptical in cross section, with its entering end ground down to a blunt wedge (with edges carefully rounded) is forced in, between the lining and the shell. The lining along three lines parallel to the axis of the cylinder and extending nearly to the bottom is then pried in toward the center. This loosens the cup so that it can be removed by hand. The lining can then be straightened out, the adhering iron and ferric oxide removed by the use of melted acid potassium sulphate, any needed repairs made, and a new flange put on. The removal of the lining would doubtless be made easier by making the shell much more tapering; but this is very undesirable because it greatly increases, for a given volume of the bomb, the difficulty of securing a tight joint at the cover. It is, moreover, unnecessary, because if these instructions are followed carefully, there should be no need of removing the lining after it is once finally in place.

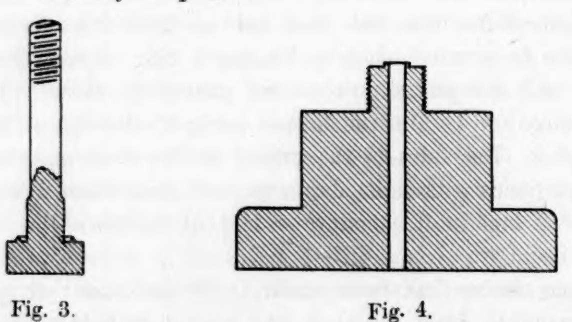


Fig. 3. Fig. 4.

A hole is drilled in the lining at the bottom so as to correspond with the hole in the steel shell. It is then best to close this hole temporarily with the steel piece shown in Fig. 3, using a lead washer under the V-shaped ridge for packing. Then, in order to bring the lining into perfect contact with the shell and at the same time to test it for possible faults, the lower part of the bomb is connected by means of the auxiliary cover shown in Fig. 4, with a Cailletet pump or its

equivalent; a water reservoir being interposed between the pump and bomb so as to force water, instead of oil, into the bomb. For this testing of the lining a pressure of 300 atmospheres has been used, the steel shell having previously been similarly tested up to 600 atmospheres' pressure. The lining must be fitted as closely as possible before the hydraulic pressure is applied, since otherwise this will always result in tearing the lining. Even after expanding the lining with hydraulic pressure, there is no trouble in removing it, in case a leak develops, by the first method given above.

The next step is to fasten the edge of the flange to the shell. If this is not done, when substances like benzophenone, solid at ordinary temperature, are employed for heating the bomb, they will be drawn under the flange and into the groove in the shell, where they will solidify; upon heating the bomb the next time, the solid melts and escapes, thus relieving the pressure on the packing ring and allowing the bomb to leak: moreover, if the edge is not fastened down, there is danger of bending it when the bomb is opened and handled. To secure the flange eight small steel screws are used. The steel shell has to be recessed at this place, as shown in Fig. 1; otherwise the screw heads would interfere with the cover.

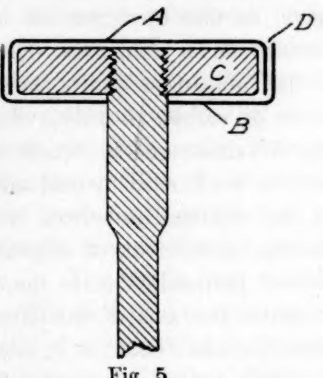


Fig. 5.

The lower electrode is made of two steel parts, as shown in Fig. 5, the horizontal part *C* being afterwards enclosed in a platinum box, which is made as follows: The top, *A*, of this box is made by forcing a circular disk of pure sheet platinum (about 0·25 mm thick) through a brass die by means of a brass punch. It is better, since it strains the platinum less, to interrupt this operation at least twice, annealing the metal each time. This box should be made to fit over *C* so tightly that it has to be forced on. In the same way a tight fitting bottom, *B*, is made for this box. A hole is drilled in the center of this, just large enough to permit the passage of the steel rod through it. It is then forced on over *A*. It then remains only to solder *B* to *A* with pure gold. This is easily accomplished by putting several pieces of gold on the crack, *D*, and directing a hot flame from the blast lamp downwards on to the box. This flame must not be too small since the whole of the soldering must be done at once and as quickly as possible.

Doing it a piece at a time involves keeping the steel rod hot for a longer time and consequently oxidizing it more; and, worse than this, the gold gets inside and alloys with the iron, bringing the latter eventually to the surface. Before soldering, it is better to cover the steel rod below the box with pieces of asbestos, binding them on tightly by means of a wire, so as to diminish the oxidation.

Before adopting quartz-crystal as the insulator, various other substances were tried. Mica was tried first of all, using both of the methods subsequently employed by Knipp[1]) in his work on surface-tension. Our experience agreed with his — that it is impossible to secure an absolutely tight joint with mica, because of the formation of radial cracks. Nor was it an ideal substance chemically. Carnelian, flint, and agate were next tried because of their known toughness. It was with the last-named substance that we developed the method finally employed for making an absolutely tight joint; the substance itself, however, proved to be chemically unsuitable, since the hydrated silica which it contains dissolving readily in the hot water. The method which we finally employed for securing a tight joint put very little strain on the agate, so that there was no longer any reason for avoiding a substance because of its brittleness. Quartz-crystal was then the natural substance to try. Japanese quartz, however, proved a failure, owing to included water or carbon dioxide, which caused it to crack upon heating; but the Arkansas quartz which we next tried was not affected by heat, and for work with neutral-salt solutions up to 306°, to which we have as yet confined ourselves, it leaves nothing to be desired. Since the thermal coefficient of expansion is so different in directions parallel to and perpendicular to the main axis of the crystal, it seemed safer to make the axis of the cup parallel to the main axis ot the crystal, and this was done.

The process employed for making the quartz cup is as follows: A crystal is selected which is perfectly clear and free from imperfections. A slice, in thickness a little greater than the height of the finished cup, is then sawed out at right angles to the main axis. For this operation a thin tinned-iron disk, whose edge is charged with diamond powder, is rotated in the lathe; and the piece, supported on a sawing table, is pressed lightly against the saw by hand, a wet sponge being held against the edge of the saw with the other hand. This operation of sawing is discussed at some length by Threlfall[2]). It is

[1]) Phys. Rev. **11**, 129—154 (1900).

[2]) On Laboratory Arts, 187—189.

both easy and rapid if the saw is in good condition. Care must be taken in this and the subsequent operations that the work is not crowded too hard against the abrading surface, as this causes a local rise of temperature which may crack the crystal. — A hollow drill, whose internal diameter is but little greater than the external diameter of the finished cup, is then run through the crystal piece at right angles to the sawed surfaces. Such a drill consists merely of a tinned-iron tube, provided with a slit running lengthwise, and mounted so that it can be rotated in the lathe. The outer end of the tube is turned off square and is then charged with diamond powder. A small piece of wet sponge is then placed in the tube. Powdered carborundum can be used in place of diamond, and, although it is somewhat slower in starting, it appears to be equally satisfactory afterwards. — The core is then taken from the drill and the ends of the cylinder are ground down flat; for the saw has left them somewhat irregular. This operation of grinding is conveniently carried out by means of a carborundum wheel rotated in the lathe, the wheel being kept wet by holding a sponge against it. Before grinding either surface, its bounding edges must be ground off (bevelled); otherwise the edges will break out irregularly. — To cup out the cylinder, a hollow drill, whose external diameter is but little less than the internal diameter of the finished cup, is then run into one end to a depth almost equal to that of the desired cavity. The core which is left from this drill is too strong to be broken out without danger of injuring the outside of the cup: so another, smaller one is next run in to the same depth as the first and concentrically with it. This leaves two fragile pieces, a small rod and a thin tube, which are easily broken out. — The cup is next mounted so that it can be rotated in the lathe. This is best accomplished by fastening it with stick shellac to the end of a brass rod held in the lathe chuck. To hold firmly, the crystal must be heated above the melting point of the shellac: this can be done safely by flashing it with a gas flame. The inside of the cup is then ground to its final diameter and the bottom made flat by using carborundum powder upon the end of a brass rod, which is a little less in diameter than the cavity and whose end is squared off; the rod being best held in the hand. — The small hole is drilled through the bottom of the cup by the aid of a small diamond set in the end of a steel or brass rod. The diamond must, of course, be a little larger than the rod to give clearance for the latter. To start the hole, the *T*-rest is used, but afterwards the rod is supported only by the hand. The tool must be with-

drawn and moistened very frequently. The hole may be run half way through from either end. It is afterwards expanded to its proper size by the aid of a small brass rod and some carborundum. — To turn the little *V*-shaped ridges on the ends of the cup, a diamond is set in the end of a steel rod just as for the boring tool, except that here a larger rod may be used to advantage. The tool is held in the hand and supported on the *T*-rest just as the ordinary hand tool is used on metal. The outside of the cup is first turned true with the diamond, and the ridges are ground out by holding a flat piece of carborundum (the face of a carborundum wheel answers nicely) against it as it revolves. To support the cup while work is being done on the lower end, it is best to fasten in the chuck a piece of brass rod somewhat smaller than the internal diameter of the cup, square off its end, and turn a little groove in it which will correspond to the ridge at the bottom of the cup; and then shellac the cup on, so that the ridge comes in the groove. This mode of support ensures getting the ridges, as they should be, in parallel planes and centrally located with reference to the axis of the cup. The operation of polishing is best carried out by means of different grades of corundum powder, using finally oxide of tin. These are applied wet on the end of a soft piece of wood.

In making such a cup an ordinary mechanician, after a little practice on the different operations, will spend perhaps 12 or 15 hours.

In this connection it may be mentioned that some ready formed cups, made of fused silica, have lately been furnished us by Siebert and Kühn of Cassel, Germany. All that remains to be done to these cups is to drill the small hole in the bottom and turn up the ends. They have not yet been tried, but unless they are more acted upon by hot water than those of quartz-crystal, which seems unlikely, they will be preferable for several reasons. For, in the first place, the making of such a cup from crystal is a somewhat tedious operation, and, in the second place, a very rapid cooling of the bomb has to be avoided, as the crystal would otherwise crack. Even with the fused-silica cups it will doubtless be necessary to cool the bomb slowly to avoid loosening the joint, but the cup would not be lost even if the bomb happened to be cooled suddenly. Another advantage of the fused silica is that, owing to its small expansion-coefficient, there would be a much smaller change in the cell-constant with the temperature (see Section VIII).

The thickness of the brass compensating washer (*Z*, Fig. 1) can be calculated from the known coefficients of expansion of the quartz-crystal and of the brass and steel used. That used in our bomb was 5·1 mm

in thickness. Of the two gold washers, the upper one is made to fit tightly on the electrode rod, while the hole in the lower one is made to correspond with that in the bottom of the bomb. To keep the lower gold washer from touching the electrode rod, and to keep the latter from touching the steel shell, the following device was employed: The middle part of the steel rod is made about 0·5 mm smaller in diameter than the hole in the crystal. Three thin strips of mica, each about 2 cm long and 2 mm wide, are inserted in the space left between the electrode rod and the crystal, so that the ends of these mica pieces project perhaps 1 cm below the cup. The mica strips are cut so wide that they have to be pushed in to place. They serve to hold the rod in the crystal and keep the lower gold washer in place. The cup can now be grasped by its edge with a pair of tweezers and the electrode rod pushed through the hole in the bottom of the bomb. It is then bolted down. It is next tested to make sure that there is no short circuit between the electrode and the bomb; and, finally, to make sure that the joint is tight, the bomb is connected once more to the pump.

If, after the bomb has been in use for some time, it is necessary to remove the lower electrode, it may be done in the following way: The nut, *N*, cannot be unscrewed, but enough of it can be removed with saw and file so that the remainder will slip through the hole in the brass washer. A light direct blow with the hammer on the end of the electrode rod is then always sufficient to start it out. The brass remaining in the threads of the electrode rod is easily removed with any pointed tool, and the electrode is ready to use again.

The cover, *B*, is made slightly concave to allow the air bubbles, which might otherwise collect under it, to escape into the electrode chamber above. To line the cover a round disk of platinum-iridium alloy, containing 15 percent iridum, is taken and the two tubes, T_1 and T_2, are soldered to this with pure gold. This alloy is used rather than pure platinum on account of its greater hardness, which prevents the gold ring from cutting into it.

In the development of the bomb, the tube, T_2, has probably caused more trouble than any other part. This is due in part to the fact that at high temperatures the pressure is sufficient to force water through the lining at any unsupported spot. If the tube was made of heavy metal, and especially when it was made of the 2-percent. alloy, it was itself capable, owing to its small diameter, of withstanding the pressure without expanding enough to come into perfect contact with the steel at all points; as a result, the bomb would leak at such points. Or, owing

to the greater difficulty in mechanically expanding the small tube to meet the shell, the fit would be so poor at the start that the hydraulic pressure would tear it. Our earlier work here was done with the 2-percent. alloy before we fully realized the great difference in ductility between this and pure platinum. Because of its extreme ductility, gold was then tried. This worked beautifully at first, but finally failed because the 22-carat gold solder employed in making the tube disintegrated under the action of the hot water. Recourse was then had to pure platinum, which completely solved the difficulty. The platinum tube is first expanded by driving in some plugs of cotton, using a hammer and a brass rod almost as large as the inside of the tube. Seamless tubing might be advantageously used here, but we used a tube made of sheet platinum soldered with pure gold, and this proved to be entirely satisfactory.

The small tube T_1 is conveniently made by rolling up tightly some thin sheet platinum and then flowing gold in to fill the spaces between the convolutions. This gold is fed in from the outside, while the whole tube is kept hot in a large blast-lamp flame. Care must be taken not to use too much gold; otherwise a drop may form inside the tube, and its removal by drilling is extremely difficult. Owing to capillary forces, no gold will go to the space inside until the smaller spaces between the convolutions are all filled, so that there is no danger so long as too much gold is not employed. In this, as in all other operations when gold is used in soldering platinum, the piece should be kept hot no longer than is absolutely necessary, because the gold rapidly alloys with the platinum, and the resulting alloy is more crystalline in structure than either of the constituents and has not their ductility. To make the joint between T_1 and the lining of the cover stronger, the tube is reinforced above this point, as shown by the drawing. This was necessary in our earlier apparatus before the lining was screwed down to the cover, but is probably not necessary in the later form.

As the upper end of the tube T_1 is to act as a valve seat, and as therefore there will be a good deal of downward pressure at this point, the tube has to be well expanded into the conical cavity in the steel at V (Fig. 1). Because of this, and of the further fact that the valve seat should be as soft as possible, it is better to make the upper end of T_1 of solid gold, boring it out later. This is done as follows: The tube is first packed full of asbestos, to prevent gold from getting into it. A band of thin platinum foil is next wound tightly around the upper end, and bound on by means of a platinum wire. This band is

then pushed partly off of the end of the tube, so as to make a small projecting tube; and pure gold is melted into this until it is full. The platinum foil on the outside of the gold is now filed off. Both tubes are now attached to the cover lining and insertedin place in the cover. Holding the lower end of T_1 on an anvil, the soft gold, projecting perhaps 3 mm above the steel at V, is compressed with a rivetting hammer. The asbestos is now drawn out of the tube, and a hole is drilled down through the gold to meet the hole in the platinum.

The valve seat at the start is of the form shown in Fig. 1, and the slightest pressure on the steel bicycle ball serves to force the ball down into the soft gold tube enough to make the joint tight. But after this process has been repeated a few times, the bearing surface of the ball on the gold becomes so large that the pressure which can be obtained by tightening the screw K with the fingers is not sufficient to make the joint tight. The valve seat can be easily brought back to its original condition, however, by filling the depression, which the ball has made, with soft dental gold and opening the hole again with a scratch awl or a drill. The filling is most conveniently accomplished with a little „moss fibre" gold, using the regular dental tool. Of course, the top should always be left concave, so that the ball will of itself roll to the center. Time is saved in the end by putting the valve seat in order each time; for, if this is done, there will never be a leak at this point. It is also better to use a fresh steel ball each time. The screw K should fit well, but still turn easily with the fingers; for, if there were much friction here, it would be impossible to tell how much of the force employed in screwing it down was being communicated to the ball and how much was wasted in friction in the screw. Smearing a little vaseline on the screw prevents air from leaking in while the bomb is being evacuated.

The edge of the lining is fastened to the cover by eight steel screws, in the same way as the flange of the lining of the body of the bomb is secured, the only difference being that it is not necessary at the top to recess the edge of the platinum. Care must, of course, be taken that the screws in the top do not come opposite those in the lower part when the top is put on. Two reference marks enable the experimenter to bring the cover always into the same position with respect to the bottom.

The cover lining is forced into place and tested, just as was the lining to the lower part of the bomb, by means of the Cailletet pump, making the pump connection with a metal piece like that shown in Fig. 6, which takes the place of the lower part of the bomb.

The construction of the auxiliary electrode is similar to that of the lower one: it will be evident from Fig. 7. The part, *a*, has to be made just as small as is consistent with making the joint tight on the end of the crystal. The platinum covering consists of a little platinum box similar to that used on the lower electrode, a short piece of tubing, *b*, and a piece of platinum wire, *c*.

The gold packing rings are made as follows: A piece of gold wire about 3 mm shorter than the circumference of the finished ring is cut off, the ends filed square and then soldered together with coin gold. The wire is then annealed and placed on a cast-iron spreader. By pushing a tapered brass plug into this spreader, it is expanded and

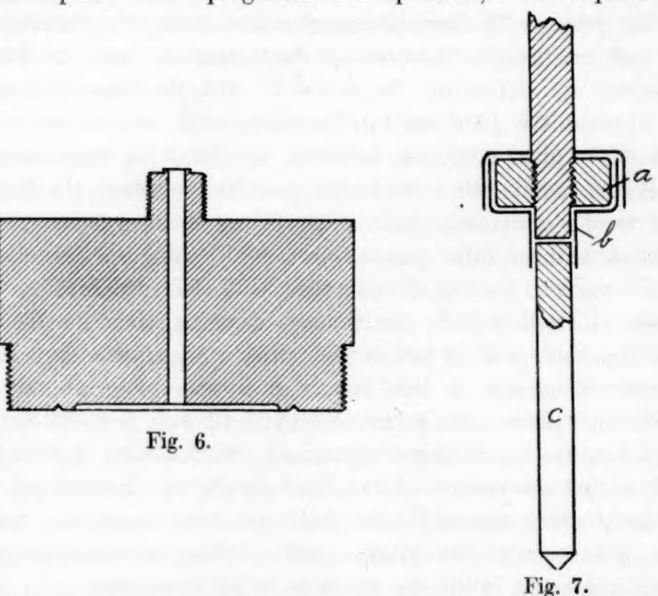


Fig. 6.

Fig. 7.

the ring stretched. By placing a reference mark on the tapered plug, the ring can be stretched to just the sume size every time. It, of course, comes off perfectly round, and, after annealing, is ready for use. Each ring is used but once; but after a number have been used, they are re-melted and made into fresh wire.

The total weight of platinum used in our bomb is about 185 grams. This, together with the fine construction work involved, makes the initial cost considerable; but the platinum, of course, retains the larger part of its value.

Before adopting the sheet platinum lining, attempts were made to produce a satisfactory platinum plate on the inner surface of the bomb

by the electrolytic process described by Langbein[1]); but, although a firmly adhering deposit was obtained, it was found not to be dense enough to protect the surface beneath from attack and the liquid from consequent contamination.

IV. Procedure for the Conductivity Measurements.

In making a set of conductivity determinations, the valve seat at the top of the tube T_1 (Fig. 1) is first put in order by putting in a gold filling, as has already been described in Section III. Then any loose particles of graphite or dirt adhering to the flange and cover in the neighborhood of the gold packing ring are removed with absorbent cotton saturated with benzene, and the screw thread on the lower part is cleaned in the same manner. Both the upper and lower parts are now rinsed thoroughly with good water, using the fine stream from a wash bottle to remove more effectually any loose particles of graphite which may have got into the bomb upon previously opening it. By this means, too, water can be forced through the fine tube T_1. If the solution to be investigated is a dilute one, the rinsing must be very thorough. Finally, the bomb is rinsed out with some of the solution, and as much as possible of this is then shaken out. The bomb is then ready for use.

Suppose now it is desired to make a series of measurements at the temperatures up to 281°. An amount of solution which will almost, but not quite, fill the bomb at this temperature is measured in from a pipette previously graduated to contain this amount, as will be described in Section V. A gold packing ring is annealed and cleaned by heating it in the flame of a burner, and it is placed in the groove. The cover is then put in place, taking care not to disturb the ring. The thread in the large nut is next washed out with benzene to get rid of any solid substance which may have condensed there in a previous heating. With a piece of cloth or absorbent cotton, a lot of finely powdered graphite is then rubbed into the thread and onto the surface which bears on the brass compensating washer. The nut is now screwed on by hand, care being taken not to disturb the cover; otherwise it might be raised slightly, so that particles of graphite would enter the bomb. The apparatus is next transported carefully to the large wrench, and the nut is tightened up. The air pressure is then reduced to about 2 cm by connecting the small tube with a Richards

[1]) Langbein's Electro-Deposition of Metals, pag. 378 (1902).

water pump, the valve is screwed down, the lead-wires bolted on, and the bomb is ready for the measurements.

The conductivity is first measured at 26°. To hasten the equalization of the temperatures, the cold bomb was usually introduced after bringing the bath to about 30°. The other vapor baths are heated up meanwhile.

The bomb is then immersed in the 140° bath, whereupon the conductivity increases very rapidly. The minimum in the telephone is at first greatly disturbed by the boiling of the solution, which takes place strongly at the lower electrode, owing to the fact that this is at the start, because of its position, the hottest part of the bomb. But as the temperature of the solution approaches that of the bath the disturbance decreases and finally ceases altogether. When the temperature has become almost constant, which is indicated by the constancy of the conductivity, the bomb is removed from the bath, shaken, and returned as quickly as possible. To shake it while hot, a piece of asbestos cloth, with a piece of woollen cloth outside, is used. If the shaking is omitted, the measured conductivity may be too high by as much as 0·5 percent. This was found to be due to the following facts: At 140° there is still a considerable vapor space left in the bomb, the entire cover being above the liquid surface. During the first part of the heating, the xylene vapor is condensed so rapidly by the bomb that it extends up only for a little distance above the bottom of the bomb, leaving the upper part completely out of it. This causes an evaporation of pure water and a condensation of it all over the colder cover, leaving the solution too concentrated. If the bomb is shaken after reaching the temperature of the bath and quickly returned, the same action does not repeat itself, since the top is now as hot as the bottom. The bridge readings are now continued (usually for about thirty minutes) till one perfectly constant for ten to fifteen minutes is obtained.

The bomb is then transferred to the naphthalene bath. Shaking was found to have no effect at this temperature owing doubtless to the fact that the liquid level has then risen almost to the cover, so that large drops cannot adhere to the latter, and to the fact that the surface tension has diminished, so that less water is held clinging to the walls of the narrow chamber in the cover.

The bomb is next brought into the 281° bath. It is now necessary to keep constant watch of the conductivity between the upper auxiliary electrode and the walls of the bomb, so as to be sure that too much solution has not been put into the bomb. The reasons for putting in

solution enough at the start to so nearly fill the bomb at the highest temperature are first, to reduce the vapor space at all the temperatures as much as possible, since a correction has to be made for the amount of solvent in this space; and secondly, to see that the bomb is absolutely tight even at the highest temperature, when the solution is in contact with the upper electrode. This latter is important, since a leak, if it took place above the liquid level, would cause a loss of pure solvent and a consequent increase in the concentration of the solution.

After completing the measurements at 281°, the bomb is returned to the 218° bath, then to the 140° bath, and finally it is brought back to 26°. In going from a higher temperature to a lower, much time is saved by cooling the bomb, in front of a fan outside the bath, to a temperature which is at least as low as that next desired; for while heating in a vapor bath is rapid, the cooling in it of a hotter body is very slow. During the first half of the experiment, where the bomb is introduced each time into a hotter bath, stirring inside the bomb takes place of itself, it being accomplished by the rising vapor bubbles and the rapid convection currents caused by the bottom of the bomb being so much hotter than the top during the heating. During the second half, it is necessary to provide for this by shaking the bomb before putting it into each bath. How much shaking is necessary can be determined by repeating the operation and seeing whether the conductivity has been affected by it.

The advantages derived from cooling the bomb down through the same series of temperatures and again taking measurements are that these furnish a check on the accuracy of the preceding ones, and especially, that they show whether or not there has been any contamination, and if so, between what temperatures it took place, and how much it amounts to.

The bomb is opened as soon as the experiment is completed, since otherwise there may be trouble in getting the cover off because of the strong adhesion of the gold packing ring to the platinum lining below. This effect increases with use, since a small amount of gold from the ring adheres to the platinum each time, and subsequent rings will adhere more firmly to this gold than they would to a clean platinum surface. The effect can easily be reduced, however, as soon as it grows troublesome, by rubbing the platinum cover, where it comes in contact with the ring, with a burnisher and by marking in the groove with a lead pencil. The trace of graphite which adheres to the surface is very effective.

When the bomb is not in use, good water is left standing in the lower part. The cover is inverted and the upper chamber similarly kept filled with water. If for the next experiment a more dilute solution is to be employed, the bomb must first be heated with good water to perhaps 218° for some little time. No amount of rinsing or soaking out at ordinary temperatures will answer the purpose. There is on this account a great saving of time effected by beginning with the dilutest solution to be investigated, and afterwards measuring those more and more concentrated.

Our measurements at 306° were carried out, for the most part, after complete experiments up to 281° had been made, so that they usually consisted merely of measurements at 26, 306, and again at 26°.

V. Procedure for the Specific-Volume Measurements.

To determine the specific volume of a solution at any temperature, such an amount of solution is weighed into the bomb as will bring the liquid level up onto the auxiliary electrode at that temperature. This amount was determined by successive heatings with increasing volumes of solution.

A pipette of the form given in Fig. 8 was made for each of the temperatures 218, 281 and 306°. The stem is graduated between *a* and *b*, and the capacity up to these points is roughly determined by weighing. The volume of the pipette is made such that for water or dilute solutions it will deliver the right amount into the bomb when filled up to the point *b*. For more concentrated solutions the expansion is less, so that more of the solution must be used. The graduations on the pipette serve only as an indication of how much solution to take. The exact amount used is obtained by weighing the pipette filled and then again after discharging. During the weighing the tip is covered with a small test-tube, *c*, which is held on by the rubber band, *d*.

Fig. 8.

The bomb is first dried out by rinsing it with alcohol and ether. The residue left by the ether upon evaporation is sufficient to affect the conductivity of the diluter solutions employed, so that no attempt was made to determine the conductivity of such solutions at the same time as their specific volume. The solution is boiled to expel the air. This increases the concentration slightly; but this is of no consequence, if, as was usually the case, the experiment was made solely to determine the specific volume. If it was

also to serve for conductivity measurements, the solution was boiled gently in a tall platinum vessel which was weighed with its contents before and after boiling. This gave the loss of solvent during the operation. Knowing this and the amount of solution originally present in the cylinder, the final concentration is easily calculated. After weighing the solution in from the pipette, the bomb is closed, and the air pressure reduced to 2 cm. Upon heating, careful watch is kept of the readings with the auxiliary electrode to make sure that too much solution has not been put in. After the conductivity of the upper chamber has been constant long enough to show conclusively that the temperature has become stationary and that the bomb is absolutely tight (even the slightest leak being of course indicated by a constant decrease in the conductivity of the upper chamber), the conductivities between the walls of the bomb and both the upper and lower electrodes are measured carefully, and the temperature of the bath is observed. The experiment is then complete.

The ratio of these two conductivities is calculated, and the corresponding volume is obtained by interpolation from a plot obtained as described in Section VI. This volume, corrected for the expansion of the bomb and then divided by the weight of solution in the bomb, gives the specific volume of that solution at the temperature in question, and this quantity divided by the specific volume of the solution at 4° gives the volume of that quantity of the solution that would at 4° occupy one cubic centimeter, this quantity being most convenient in subsequent computations.

VI. Standardization of the Apparatus.

Thermometers. These were calibrated by the method recommended by Crafts[1]), first for irregularities of bore and then at the fixed points, 0, 100, 218 and 306°. For the last two temperatures the vapors of boiling naphthalene and of benzophenone were used. These substances were obtained from Kahlbaum, and were purified in the manner suggested by Crafts, until their melting points came within his limits. The form and dimensions of the vapor bath used in establishing the 218 and 306° points were essentially those given by him. To reduce the temperatures lying between the fixed points to the gas scale, his table of corrections for French glass was also used, our thermometers being of the same make as those used by him. At the

[1]) Amer. Chem. Journ. **5**, 307—338 (1883—84).

beginning every temperature measurement was followed by a lag ice reading; but this was found to be unnecessary, since the thermometers showed no lag. The ice reading was, however, taken frequently, to make sure that the zero did not change from another cause, — evaporation of mercury from the bulb below and condensation in the chamber above. This effect was not apparent even after long use at temperatures up to 280°; but above this the zero would fall perhaps 0·1° from two or three days' use. When in use at 306°, instead of taking an ice reading, the thermometer was first placed in the benzophenone heater and then in the calibrating apparatus containing perfectly pure benzophenone. The difference in reading (usually amounting to 0·1—0·2°) was deducted from the true boiling point of benzophenone at the observed barometric pressure.

Two thermometers were calibrated in this way, and in actual use their corrected readings were always found to agree satisfactorily with each another.

Slide-Wire Bridge and Resistance Coils: The slide-wire was calibrated by the method of Strouhal and Barus[1]). The resistance-coils were calibrated by comparison with a standard bridge of this Institute.

The Cell-Constant: In order to reduce the observed to specific conductivities, the „cell-constant" was determined in the usual manner, by measuring in the bomb solutions of known conductivity. For this purpose the measurements at 26° of the solutions of both potassium and sodium chlorides, which were afterwards studied at higher temperatures, were employed, the mean of the most reliable of them being taken. (See Section XI.)

The Volume of the Solution in the Bomb and the Corresponding Cell-Constant Ratio: It was stated above that the volume of the solution at any time in the bomb was determined by measuring the ratio of the conductivities between the walls of the bomb and the lower and upper electrodes, respectively. This ratio will hereafter be called the cell-constant ratio. Its value is, of course, independent of the nature of the solution in the bomb, and is determined fully by its height in the narrow chamber, and therefore by its volume. To find the values corresponding to different volumes, we proceeded as follows: The bomb is first dried by rinsing it with alcohol and ether. Some

[1]) Wied. Ann. **10**, 326 (1880). See also Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte 45 (1898).

0·02 molar potassium chloride solution[1]) is then boiled to free it from air, and right after cooling, enough of this to fill the bottom part of the bomb to within 1—2 mm of the flange is weighed in from a pipette. The mouth of the pipette is kept under the surface to diminish the absorption of air. The cover is next put on and screwed down, care being taken not to tip the bomb enough to get any of the solution up onto the mouth of the tube T_1. By means of the water pump, the air pressure in the bomb is reduced to about 2 cm, and the valve is then closed. If the air is not removed from the solution at the start, it comes out rapidly upon reducing the pressure and spatters some of the solution up into the tube T_1, thus allowing it to be swept out by the air current.

The lead-wires are now bolted on and the bomb is placed in the liquid xylene bath, serving ordinarily for the 26° measurements, and the temperature of the latter is raised by means of the heating coil. The liquid level in the bomb is at the start about 3 mm below the point of the auxiliary electrode, so that the resistance of the upper cell is shown by the conductivity apparatus to be infinite; but upon heating, the level rises and finally touches the electrode, whereupon the resistance suddenly sinks to perhaps 1000 ohms. The temperature of the bath (perhaps about 130°) is now held constant until the solution in the bomb has also attained it, as will be indicated by the resistance of the lower, and, far more sensitively, by that of the upper cell becoming constant. Both these resistances are then noted, and the temperature is measured.

The temperature is now raised by steps of three or four degrees until that ratio of the cell-constants is reached which corresponds to the bomb being almost completely full. This limiting ratio can be determined cold at any time by measuring the resistance of the lower cell and then inverting the bomb and measuring that of the upper cell. Finally, the cell-constant ratios are plotted as abscissae and the corresponding volumes as ordinates, whereby a straight line is obtained.

The computation of the volumes is made with the help of the following data. Zepernick and Tammann[2]) have found that equal volumes of a 0·52-norm. potassium chloride solution and of water at 0° upon heating from that temperature to 140° become different from each other

[1]) The reasons for taking this solution instead of pure water are that it makes the conductivity at the upper electrode high enough to give a good minimum, and that the solution is so strong that contamination could not possibly make any trouble.

[2]) This Zeitschr. **16**, 665 (1895).

by only 0·1 percent. It is therefore perfectly safe to assume that the expansion of the 0·02-norm. potassium chloride solution used by us is the same as that of pure water. From Hirn's[1]) results the specific volume of water at the temperature in question, but under a pressure of 14·8 atmospheres, may be obtained. At 135°, the mean temperature of the calibration experiments, the vapor pressure is 3·1 atmospheres. Hirn's result should then be reduced to this pressure. The coefficient of compressibility of water has been investigated by Pagliani and Vicentini[2]) up to 100°. Plotting values and extrapolating, gives 0·000048 for the coefficient at 135°, or for the fractional decrease in volume per atmosphere pressure. Hirn's value should then be increased by $0{\cdot}000048\ (14{\cdot}8 - 3{\cdot}1) \times 100 = 0{\cdot}056\ \%$. Multiplying the value so obtained by the weight of solution employed and by the specific gravity of the cold solution referred to water at the same temperature, the volume corresponding to the observed cell-constant ratio is obtained.

VII. Preparation of the Substances and Solutions.

The sodium chloride used was purified by precipitation with hydrochloric acid gas. It was then washed with hydrochloric acid, dried, and finally ignited until decrepitation ceased.

The potassium chloride was precipitated twice with hydrochloric acid gas, crystallized from hot water, dried, and finally ignited.

Solutions were made up, by weighing out the salts, so as to be almost exactly 0·1 and 0·01-norm. at 4°. The solutions of smaller concentration were made by diluting the 0·01-norm. one with the help of two graduated flasks.

The equivalent weights used are as follows: $K = 39{\cdot}14$, $Na = 23{\cdot}05$, $Cl = 35{\cdot}46$. All weighings were reduced to a vacuum.

The water used throughout this investigation was prepared by redistilling ordinary distilled water, to which alkaline permanganate solution was added, from a steam-jacketed copper still with a tin condenser. The first quarter of the distillate was rejected, and the following portions were condensed hot (between 60° and 90°). The water had a specific conductivity of $(0{\cdot}7 \text{ to } 1{\cdot}0) \times 10^{-6}$ reciprocal ohms.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. (4) **10**, 32 (1867). His series of observations covers the range of temperature up to 180°. Between 110 and 143° his values differ from those found by Zepernick and Tammann by only 0·02 percent.

[2]) Landolt und Börnstein, Tabellen, S. 96 (1894).

VIII. Discussion of the Systematic Errors and their Correction.

Errors Affecting the Specific-Volume Values: 1. In calculating the specific-volume values, the volume of the bomb was directly determined at about 135°, as described in Section VI, and the expansion of the metal from this point to the temperatures of the experiments was corrected for. Andrews[1]), working with „soft" cast steel, which corresponds to the material from which the bomb was constructed, found the mean coefficient of cubical expansion between 100 and 300° to be 0·000045; and this value was adopted for the corrections. The difference between his steel and that used in the bomb can hardly be great enough to cause an appreciable difference in the coefficient of expansion, since his values for two steels as different as Bessemer steel with 0·15% combined carbon and cast steel with 0·45% differ by only 6%; and an error of even 6% in the coefficient of expansion would produce a maximum error, even at 306°, of only 0·05% in the specific volume.

2. The quartz-crystal cup expands upon heating, thus diminishing the volume of the bomb occupied by the solution. The correction for this, even at 306°, amounts to only —0·03%.

3. The bomb expands owing to the pressure within. At 306°, where this correction is greatest, the vapor pressure plus the air pressure may be estimated at 100 atmospheres. Assuming that the modulus of elasticity of the steel is 17372 kg per sq. mm, which is the value found by Pisati[2]) at 300°, the volume correction due to this cause is +0·025%. This is opposite in sign and essentially equal to the preceding correction: they therefore eliminate each other.

4. The volume of the tube T_1 is only 0·07 ccm or 0·06% of the whole volume of the bomb. It is therefore so small that no irregularities in the extent to which it is filled with solution could much affect the result.

5. The volume of the bomb depends somewhat on the extent to which the large nut is tightened up and the gold packing ring compressed. Four of the gold rings which had been used were chosen at random, and the mean thickness of each was calculated from measurements made at eight equidistant points with a micrometer caliper. The average deviation from the mean thickness of these rings was such as to affect the volume of the bomb by only 0·02%. So this source of error can be unhesitatingly disregarded, especially as each final specific-

[1]) Proc. Roy. Soc. **43**, 299 (1887).

[2]) Nuovo Cimento (3) **4**, 152 (1878).

volume value is the mean of the values obtained from several independent runs.

6. The bomb is never completely filled with liquid, the vapor space amounting, on an average, to about 1 ccm or 0·8 % of the total volume of the bomb (about 124 ccm). A certain fraction of the water is therefore vaporized, and the specific volume appears too small by a corresponding amount. The specific volume of the vapor is not yet known above 200°. By extrapolation, however, from the values up to 200°, the specific volume of the vapor at 218° is found to be seventy-five times that of the liquid. From this it follows that at 218° the correction is only 1/124 × 1/75, or about 0·01 %.

Such a calculation is not possible at the higher temperatures, 281° and 306°; but that no considerable error arises from this source was shown by direct experiments. Namely, when two or more specific-volume determinations were made, the amount of solution taken in the different experiments was purposely varied, so that the vapor space should vary from about 1·8 ccm to 1 ccm. If, now, a considerable amount of the water were present in the vapor space, the specific-volume values obtained would, of course, be larger the smaller that space. As a matter of fact, however, the values obtained with the 1 ccm vapor space were as often smaller as they were larger than those obtained with the 1·8 ccm vapor space. In other words, no difference greater than the variable experimental error was observed. The error due to this source is therefore probably less than 0·1 %.

7. The temperature measurements may be regarded as accurate to within 0·2°; and this of itself introduces an uncertainty of only 0·07 % in the worst case, that of the 306° values. That the bomb and its contents actually attained the temperature of the surrounding vapor is shown by the fact that the extremely sensitive reading of the upper electrode remained constant indefinitely after it had once become so; and by the fact that there could not be a continuous loss of heat of appreciable magnitude from the bomb to the surroundings, since upon the sides the bomb was protected against radiation and cold convection-currents by the iron shield with the vapor outside, and since above there was always a layer of vapor 10 cm in height, and since the dropping back of condensed liquid onto the bomb was prevented by the mica shield; moreover, the copper lead-wires were only 1·2 mm in diameter and passed through the upper layer of vapor before emerging.

8. Another possible source of error might be the gathering of vapor bubbles on the under surface of the cover, whereby the apparent

volume of the liquid would be increased. That this did not occur was shown by removing the bomb from the heater, shaking vigorously, immediately replacing it, and taking conductivity-readings as soon as the temperature had again become constant, whereby the same readings were obtained as before the shaking.

9. The air was not entirely removed from the bomb at the start, and as the solution expands and the temperature rises, the air pressure increases. Assuming that the preliminary boiling had removed all of the air from the solution in the beginning, and that there is no solubility of the air in the liquid at the high temperatures, its pressure can be calculated by the gas-laws. At the temperatures of 218, 281, and 306° it would thus amount to about 1, 2, and 2·5 atmospheres respectively. The effect of these air pressures on the specific volume values cannot be calculated, since the compressibility at these temperatures is not known; but for these small pressures it is undoubtedly less than the errors of observation.

10. If the vapor above the solufion had an appreciable conductivity it would make the conductivity between the upper electrode and the bomb appear too great. But this is not the case, as is shown by the fact that unless the liquid is in contact with the electrode there is no measurable conductivity here, even at 306° with a 0·1-normal KCl solution. We can at present only assign an upper limit to the conductivity of the vapor: but it certainly does not exceed $^1/_{200000}$ part of that of the solution.

Errors Affecting the Conductivity Values: 1. All the errors in the values of the specific volume have an effect of the same magnitude upon those of the equivalent conductivity, with the important exception of that due to the amount of solvent in the vapor space at the two highest temperatures, 281 and 306°. No error arises from this last source by reason of the fact that, owing to the increase in concentration of the solution, the specific conductivity increases in the same proportion as the volume diminishes; for at 281 and 306° (but not at 140 and 218°) the quantity of liquid in the bomb was the same in the two series of measurements.

2. The cell-constant might be expected to vary with the height of the liquid level in the bomb; but direct experiment showed that for the range of the liquid level in our measurements the effect of this was less than the error of observation. The smallest amount of solution employed in any of the experiments was first introduced into the bomb and the conductivity measured at 26°. Then more of the same solution

was introduced until the liquid was in contact with the whole cover; but the resistance was not measurably changed.

3. The cell-constant changes with the temperature owing to two causes: first, the expansion of the quartz-crystal cup; and, secondly, that of the bomb itself. The correction for this is calculated as follows: The resistance inside the bomb may be considered as made up of two parts, that of (a) inside the crystal cup, and that of (b) between the mouth of the cup and the platinum lining. The ratio of a to b can be roughly determined by putting any solution into the bomb, measuring the resistance, and then introducing a third electrode in the form of a platinum disk placed over the mouth of the cup, and measuring the resistance between this new electrode and the electrode at the bottom of the cup. This ratio, so determined, is not strictly identical with the actual one, since the lines of current-flow inside the quartz cup have been somewhat changed in direction by the interposition of the new electrode; but for the present purpose the approximation suffices. The ratio $a/(a+b)$ was thus found for Cell II to be 615/805. Le Chatelier[1]) has studied the expansion of quartz both parallel and at right angles to the main axis up to 1000°; and, with the help of his values, the resistance of one of the cups was calculated to decrease by 0·69% of its value upon heating from 26 to 306°. Multiplying this by $a/(a+b)$ gives 0·53% for the decrease in the resistance of the bomb due to the expansion of the cup. On the other hand, b will increaseat a rate roughly proportional to the linear expansion of the bomb, or between 26 and 306° by $0·000015 \times (306-26)$, or 0·42%. Multiplying this by $b/(a+b)$ gives 0·10% for the increase in resistance of the bomb due to the expansion of the shell. The total decrease in the resistance of the bomb is therefore 0·43%. The change in the cell-constant is similarly calculated for the other temperatures. These corrections are given in Table IV and have always been applied to the results.

4. The effect of the pressure on the cell-constant is entirely negligible. For at 306° the radius is increased by the pressure 0·01%, and this affects the cell constant by only 0·002%.

5. The resistance of the lead-wires has to be deducted from the measured resistance of the bomb; and since a portion of the leads is subjected to the temperature of the bath, this correction is different for different temperatures. This resistance may be considered as made up of three parts: R_1, the constant resistance of the heavy leads; R_2, the

[1]) Compt. rend. **108**, 1046 (1889).

resistance of the small leading- in wires, L_1 and L_2; and R_3, that of the steel electrode rod. R_1 and R_2 were measured at room temperature. For the other temperatures R_2 was calculated from its value at room temperature. R_3 was calculated from its dimensions and the specific resistance of steel. The maximum value (at 306°) of the total resistance the lead-wires was 0·061 ohms.

6. In the case of the more dilute solutions it was necessary to correct for the conductivity of the water used. To do this, some water prepared in the same way and of the same conductivity as that used for making up the solutions was put into the bomb, and just such a set of experiments was made with it as had been made with the solutions. Then for any temperature the conductivity of the water, measured at that same temperature and under the same conditions, was deducted from that of the solution. This at the same time corrects for contamination, since, with a dilute neutral salt solution, there is no apparent reason why the contamination should not be the same as for water. For the dilutest solution used, 0·0005-norm., the maximum correction (at 306°) amounts to 1·9 %. (See also Section XI.)

7. In the conductivity experiments, the vapor space at 140 and 218° was considerable, so that at these temperatures a correction has to be applied for the vaporized solvent, since the solution is more concentrated than it would otherwise be. This correction was calculated from the known volume of the vapor in the bomb and its specific volume, using for the latter the data of Zeuner[1]), which go up to 200°, and extrapolating for the 218° value. The correction amounts to + 0·05 % at 140° and + 0·18 % at 218°. As explained above, it is not required in the case of the 281 and 306° values.

8. The temperature measurement at 26° is certainly more accurate than the work requires. Above this, the temperature reading is probably correct to 0·2°. Most of the uncertainty in the equivalent conductivity values introduced by this possible error finds expression in the specific-volume values, and this has already been considered. Besides this there is the much smaller effect on the observed resistance of the bomb. The total uncertainty in the equivalent conductivity arises from both these sources: that due to 0·2° is in the worst case (at 218°) 0·09 %, and where, as has usually been the case, several experiments are made and the mean taken, this effect tends to be eliminated.

---

[1]) Landolt und Börnstein, Tabellen, S. 63 (1894).

IX. The Experimental Data Relating to the Specific-Volume Determinations.

All of the measurements have been included in Table 1, with the exception of two, which, though agreeing well with the others, were known to be less reliable.

The first and second columns are self explanatory.

Table 1.
The Specific-Volume Data.

Date	Salt	Equivalents per liter	Temperature	Weight of solution	Volume Uncorrected	Specific-Volume	Specific-Vol. Ratio 218°/4°
Mar. 31, 1902	*NaCl*	0·002	216·8	104·16	122·75	1·1831	1·1851
Apr. 2, „			217·2	104·58	123·58	1·1863	1·1878
Apr. 3, „			217·9	103·44	122·18	1·1859	1·1861
						Mean	1·1863
3. May 1902	*NaCl*	0·1	218·0	103·52	121·79	1·1862	1·1862
							281°/4°
Apr. 14, 1902	*NaCl*	0·002	281·0	92·11	122·08	1·3343	1·3343
Apr. 14, „			281·1	92·97	123·51	1·3374	1·3372
Apr. 18, „			281·1	92·65	122·94	1·3359	1·3356
						Mean	1·3357
Apr. 29, 1902	*NaCl*	0·1	281·2	92·83	122·07	1·3237	1·3287
May 1, „			280·7	93·27	122·37	1·3207	1·3275
June 19, „			281·8	93·34	122·85	1·3248	1·3272
						Mean	1·3278
							306°/4°
Mar. 11, 1903	*NaCl*	0·002	306·3	85·40	121·82	1·4373	1·4360
Mar. 27, „			305·8	85·35	121·30	1·4318	1·4327
						Mean	1·4343
Feb. 20, 1903	*NaCl*	0·01	306·7	85·69	122·14	1·4362	1·4337
Jan. 17, 1903	*NaCl*	0·1	305·2	86·39	120·94	1·4106	1·4201
Mar. 31, „			305·2	87·01	121·92	1·4117	1·4212
						Mean	1·4207
Feb. 17, 1903	*KCl*	0·01	304·7	85·61	121·24	1·4270	1·4335
Feb. 18, „			306·0	85·76	122·01	1·4335	1·4342
						Mean	1·4338
Jan. 30, 1903	*KCl*	0·1	304·9	86·75	121·56	1·4119	1·4233
Feb. 10, „			306·3	86·78	122·05	1·4171	1·4223
Feb. 16, „			305·3	86·41	121·29	1·4143	1·4239
Feb. 16[1]), „			305·3	86·41	121·24	1·4137	1·4233
						Mean	1·4232

[1]) Same solution as in preceding experiment, after cooling, shaking and reheating.

The third column gives the concentration of the solution at 4°, expressed in equivalents per liter.

The fourth column gives the corrected temperature of the experiment.

The fifth column gives the number of grams of solution which was weighed into the dry bomb at the start.

The sixth column gives the volume expressed in cubic centimeters, which, at the temperature (135°) at which the bomb was calibrated, corresponds to the observed cell-constant ratio. This volume was obtained by interpolation from a plot made as described in Section VI. The actual volume occupied by the solution at the higher temperature is greater than this by an amount equal to the expansion of the bomb upon heating from 135° to that temperature. As there stated, the temperature-coefficient of volume-expansion of the steel shell of the bomb is assumed to be 0·000045 per degree.

The seventh column gives the specific-volume of the solution at the temperature of observation. It is obtained by dividing the values of the preceding column, after correcting them for the expansion of the bomb as just described, by the weight of solution given in the fifth column.

The last column gives the ratio of the specific-volume at the round temperatures 218, 281 and 306°, to that of the same solution at 4°. Thus, this ratio shows the volume occupied by that quantity of solution which at 4° has a volume of 1 ccm. The values are obtained from those of the preceding column by reducing them to these temperatures by means of the temperature-coefficient obtained from our specific-volume values, and then dividing the results by the specific-volumes of the solutions at 4°. These specific-volumes are as follows: 0·9958 for 0·1-norm., and 0·9996 for 0·01-norm. sodium chloride; and 0·9954 for 0·1-norm., and 0·9995 for 0·01-norm. potassium chloride[1]).

X. The Results of the Specific-Volume Determinations.

The final results are brought together in the following table. The value at 140° is that found by Hirn[2]) for pure water reduced from the higher pressure which he employed to the vapor pressure.

[1]) These values were computed from the densities given by Kohlrausch and Hallwachs (Wied. Ann. **50**, 122. 1893) for *NaCl* at 18°, and from that given by Kohlrausch (Leitvermögen der Elektrolyte, 76) for a normal *KCl* solution at 18°, under the assumptions that the change in density is proportional to the concentration and that the expansion is the same between 4 and 18° for these solutions as for water.

[2]) Ann. Chim. Phys. (4) **10**, 32 (1867).

Table 2.

Ratio of the Specific Volume at Various Temperatures to that at 4°.

Substance	Equivalent Concentration at 4°	Specific-Volume Ratio				
		26°	140°	218°	281°	306°
NaCl	0·002	1·0032	1·0803	1·1862	1·3357	1·4343
"	0·01	"	"	—	—	1·4337
"	0·1	"	"	1·1861	1·3278	1·4207
KCl	0·01	"	"	—	—	1·4338
"	0·1	"	"	—	—	1·4232

The results with the 0·002-norm. solution may be regarded as completely identical with those that would be obtained with pure water; for this solution contains only about 0·01% of salt; and, moreover, the experiments themselves show that there is no difference between the specific-volume ratio of the 0·002- and 0·01-norm. solutions, and that the difference between the latter and that of the 0·1-norm. solution is somewhat less than 1%, which indicates that the order of magnitude of the difference between pure water and the 0·002-norm. solution is 0·02%. The specific-volume of water is therefore 1·186 at 218°, 1·336 at 281°, and 1·434 at 306°. It is, according to our estimate of the possible errors, almost certain that these values are not in error by as much as 0·3%, and it is probable that the error does not exceed half this amount. Previous determinations[1]) of the specific-volume of any considerable degree of accuracy have extended only up to 180°.

Attention may also be called to the facts that the 0·1-norm. solutions between 218 and 306° expand appreciably (0·8—1·0%) less than pure water, but that the difference (0·2%) between the solutions of the two salts scarcely exceeds the experimental error.

XI. The Experimental Data relating to the Conductivity Determinations.

The Cell-Constant. This was calculated from the conductivity measurements at 26°, using for the specific conductivities of the 0·1 and 0·01-norm. potassium chloride solutions the standard values of Kohlrausch, Holborn and Diesselhorst[2]) and for the other solutions the

[1]) Hirn, loc. cit. — Waterston (Phil. Mag. (4) **26**, 116—134. 1863) has, to be sure, made rough measurements from 210 to 320°; but this was done in a glass apparatus which was greatly attacked.

[2]) Wied. Ann. **64**, 440 and 451 (1898).

values at 18° of Kohlrausch and Maltby[1]) and the temperature coefficients of Déguisne[2]). The quartz-crystal cup which was used for the first half of the measurements (Cell I) was accidentally broken, and a new one had to be substituted for the rest of the work. After making three experiments with the new cup, the platinum lining of the lower part of the bomb had to be removed and repaired, and this operation changed the cell-constant. The term Cell II*a* will be used to characterize the bomb as it was in these first three experiments with the new cup, and the term Cell II as it was in all subsequent work. With these exceptions, the cell-constant calculated from measurements made at widely different periods did not vary throughout the work. Even when the electrode was removed in case of a leak, and then replaced, it did not make any measurable difference, as was, indeed, to be expected, since the value of the cell-constant is so largely determined by the dimensions of the quartz cup. The values of the cell constants, with the solutions from which they were derived, are as follows:

Table 3.
Cell-Constants.

Substance	Equivalents per liter	Cell-Constants
	Cell I.	
KCl	0·1	0·8294
NaCl	0·1	0·8288
„	0·01	0·8280
KCl	0·002	0·8280
NaCl	0·002	0·8317
	Mean of first three	0·8287
	Cell II.	
KCl	0·1	0·9853
„	0·01	0·9845
„	0·002	0·9850
NaCl	0·002	0·9840
	Mean of first two	0·9849
	Cell II*a*.	
NaCl	0·1	0·9949

The original data from which these were calculated are all given in table 6. Each cell-constant value is the mean of all of the values calculated from all of the experiments on the solution in question at 26°.

[1]) Wissenschaftliche Abhandlungen d. physik.-techn. Reichsanstalt **3**, 157 bis 227 (1900).

[2]) Dissertation, Strassburg 1895.

The values derived from the 0·002-norm. solutions are not included in the means, because, owing to the higher dilution, they are probably not as reliable as the others. They are given here, especially, to show that our conductivity measurements were not affected either by polarization or by any unsymmetry in the telephone; for had this been the case, our cell-constant values calculated from these solutions would not have agreed with those derived from the 0·1-norm. solutions.

As explained in Section VIII, the cell-constant changes with the temperature; the percentage corrections to be applied, at the different temperatures of the experiments, to the 26° values are given below in the table.

Table 4.

Cell-Constant Corrections.

	140°	218°	281°	306°
Cell I	−0·13	−0·22	−0·34	—
Cell IIa } Cell II }	—	—	—	−0·43

The Water Correction. The conductivity of the water used at the various temperatures of the experiments was subtracted from the measured conductivity of the solution. Two experiments, the data of which are given in Table 5, served as a basis for the correction. For a fuller discussion of this correction, see Section VIII.

Table 5.

Temperature	Resistance	Correction for 0·002-norm. *NaCl* solution.
Water. Cell I (May 14, 1902).		
26	1180000	+0·28 %
140	280000	+0·33 „
218	163000	+0·41 „
282	137000	+0·45 „
218	155000	+0·43 „
140	220000	+0·42 „
26	800000	+0·41 „
Water. Cell II (Feb. 28, 1903).		
26	980000	+0·38 %
306	140860	+0·53 „
26	600000	+0·62 „

The last column gives the calculated corrections to be applied at the various temperatures to the observed resistances in the case of a 0·002-norm. sodium chloride solution. It is given here, especially, to show the order of magnitude of these corrections. They were similarly calculated for the other solutions.

Table 6.

The Conductivity Data.

NaCl: 0·10275-norm. at 4°. Cell 1.

April 29, 1902.

Temperature	Equivalents per liter	Resistance	Equivalent Conductivity
25·91	0·10242	74·55	108·54
281·2	0·07733	15·823	675·0
139·7	0·09520	21·568	403·1
217·8	0·08680	16·278	585·2
25·91	0·10242	74·52	108·59

NaCl: 0·10148-norm. at 4°. Cell I.

May 3, 1902.

Temperature	Equivalents per liter	Resistance	Equivalent Conductivity
25·91	0·10114	75·35	108·75
217·9	0·08556	16·524	584·9
139·9	0·09395	21·787	404·4

NaCl: 0·09990-norm. at 4°. Cell I.

June 18, 1902.

Temperature	Equivalents per liter	Resistance	Equivalent Conductivity
25·91	0·09957	76·44	108·88
140·3	0·09248	22·018	406·5

NaCl: 0·09990-norm. at 4°. Cell I.

June 19, 1902.

Temperature	Equivalents per liter	Resistance	Equivalent Conductivity
25·91	0·09957	76·28	109·10
140·4	0·09248	21·926	408·2
281·8	0·07509	16·226	678·0
218·6	0·08428	16·701	587·4
141·3	0·09241	21·965	407·8
25·91	0·09957	76·23	109·19

NaCl: 0·10311-norm. at 4°. Cell I.

April 30, 1902.

Temperature	Equivalents per liter	Resistance	Equivalent Conductivity
25·91	0·10278	74·25	108·60
138·6	0·09565	21·550	401·6
217·8	0·08713	16·217	585·2

NaCl: 0·10153-norm. at 4°. Cell I.

May 1, 1902.

Temperature	Equivalents per liter	Resistance	Equivalent Conductivity
25·91	0·10118	75·12	109·03
280·7	0·07649	15·905	678·9
218·8	0·08563	16·418	588·2
139·2	0·09415	21·810	403·1
25·91	0·10118	75·12	109·03

NaCl: 0·09990-norm. at 4°. Cell II*a*.

Jan. 15, 1903.

Temperature	Equivalents per liter	Resistance	Equivalent Conductivity
25·94	0·09958	91·90	108·71
305·7	0·07039	20·347	691·7
25·94	0·09958	91·72	108·93

Jan. 17, 1903.

Temperature	Equivalents per liter	Resistance	Equivalent Conductivity
25·94	0·09958	91·72	108·93

Jan. 17, 1903.

Temperature	Equivalents per liter	Resistance	Equivalent Conductivity
305·2	0·07051	20·296	692·3
25·94	0·09958	91·72	108·93

NaCl: 0·009990-norm. at 4°. Cell I.

May 15, 1902.

Temperature	Equivalents per liter	Resistance	Equivalent Conductivity
25·92	0·009967	687·62	120·92
138·9	0·009274	194·35	459·2
218·9	0·008438	141·54	692·3

May 16, 1902.

Temperature	Equivalents per liter	Resistance	Equivalent Conductivity
25·91	0·009967	688·10	120·83
139·1	0·009271	194·09	460·0
218·4	0·008440	141·30	693·4

Feb. 21, 1903.

Temperature	Equivalents per liter	Resistance	Equivalent Conductivity
306·4	0·006950	156·50	901·7

NaCl: 0·0019980-norm. at 4°. Cell I.

May 10, 1902.

Temperature	Equivalents per liter	Resistance	Equivalent Conductivity
25·91	0·0019914	3322·2	124·91
140·0	0·0018500	923·8	482·7
218·3	0·0016862	669·30	729·8
281·5	0·0014945	608·90	903·6
218·3	0·0016862	669·04	730·1
140·2	0·0018501	921·0	483·8
25·91	0·0019914	3310·8	125·18

NaCl: 0·009977-norm. at 4°. Cell II.

Feb. 20, 1903.

Temperature	Equivalents per liter	Resistance	Equivalent Conductivity
306·7	0·006944	156·37	903·3
26·00	0·009945	803·6	123·24

NaCl: 0·009990-norm. at 4°. Cell I.

May 20, 1902.

Temperature	Equivalents per liter	Resistance	Equivalent Conductivity
25·91	0·009967	687·99	120·85
139·4	0·009267	193·20	462·3
218·4	0·008440	141·70	691·4
283·6	0·007441	131·62	843·3
218·4	0·008440	141·86	691·4
140·0	0·009261	193·59	461·7
25·91	0·009967	688·28	120·80

NaCl: 0·0020183-norm. at 4°. Cell I.

May 8, 1902.

Temperature	Equivalents per liter	Resistance	Equivalent Conductivity
25·91	0·0020116	3293·0	124·76
281·4	0·0015094	604·05	901·9
25·91	0·0020116	3277·5	125·18

Temperature	Equivalents per liter	Resistance	Equivalent Conductivity
NaCl: 0·0019978-norm. at 4°. Cell I.			
May 9, 1902.			
25·91	0·0019913	3326·4	124·76
281·4	0·0014942	608·27	904·8
25·91	0·0019913	3314·3	125·05
138·9	0·0018518	927·3	497·9
217·7	0·0016851	669·60	729·8
25·91	0·0019913	3313·0	125·09
NaCl: 0·00049950-norm. at 4°. Cell I.			
June 23, 1902.			
25·91	0·0004979	12945	127·18
140·7	0·0004624	3563·7	496·6
219·0	0·0004212	2565·3	755·0
281·6	0·0003733	2333·4	935·0
219·2	0·0004210	2570·6	753·3
142·0	0·0004617	3537·8	499·3
25·91	0·0004979	12835	127·67
June 26, 1902.			
25·91	0·0004979	12921·0	127·42
281·3	0·0003736	2333·2	934·8
219·6	0·0004208	2564·9	755·4
139·3	0·0004630	3586·2	491·3
25·91	0·0004979	12782·0	128·15
KCl: 0·10014-norm. at 4°. Cell I.			
Aug. 28, 1902.			
25·91	0·09972	63·17	131·56
141·3	0·09256	19·760	452·5
221·2	0·08404	15·360	640·6
282·4	0·07422	15·223	730·9
221·2	0·08404	15·341	641·4
141·3	0·09256	19·701	453·9
KCl: 0·10014-norm. at 4°. Cell I.			
Aug. 29, 1902.			
25·91	0·09972	63·30	131·29
141·7	0·09252	19·724	453·5
Sept. 27, 1902.			
25·91	0·09972	63·04	131·83
281·2	0·07443	15·160	731·9
KCl: 0·10014-norm. at 4°. Cell I.			
Sept. 2, 1902.			
25·91	0·09982	63·30	131·15
141·5	0·09254	19·783	452·1
218·2	0·08445	15·406	635·5
141·9	0·09248	19·735	453·5
KCl: 0·09992-norm. at 4°. Cell II.			
Feb. 10, 1903.			
306·3	0·07015	19·068	733·4
25·94	0·09960	75·30	131·34

Temperature	Equivalents per liter	Resistance	Equivalent Conductivity
NaCl: 0·0019954-norm. at 4°. Cell II.			
Mar. 3, 1903.			
26·00	0·0019890	3926·0	125·65
307·2	0·0013861	720·5	977·1
26·00	0·0019890	3909·4	125·87
NaCl: 0·00049950-norm. at 4°. Cell I.			
June 25, 1902.			
25·91	0·0004979	12932	127·31
141·3	0·0004621	3553·8	498·3
219·3	0·0004213	2573·3	752·5
281·6	0·0003733	2333·5	935·5
219·5	0·0004213	2566·0	754·0
142·3	0·0004616	3493·7	505·6
25·91	0·0004979	12614	129·84
NaCl: 0.00049920-norm. at 4°. Cell II.			
Mar. 18, 1903.			
26·00	0·00049874	15305	127·05
306·8	0·00034719	2732·1	1013·9
26·00	0·00049874	15163	127·02
KCl: 0·09992-norm. at 4°. Cell II*a*.			
Jan. 30, 1903.			
304·9	0·07046	19·094	729·1
KCl: 0·09992-norm. at 4°. Cell II.			
Feb. 13, 1903.			
25·94	0·09960	75·30	131·34
Feb. 16, 1903.			
305·3	0·07036	19·043	732·9
KCl: 0·01004-norm. at 4°. Cell II.			
Feb. 17, 1903.			
304·7	0·007006	148·58	942·3
Feb. 18, 1903.			
306·0	0·006977	148·94	943·9
25·96	0·009972	675·0	146·31
KCl: 0·01004-norm. at 4°. Cell II.			
Feb. 19, 1903.			
25·96	0·009972	681·8	144·87
Mar. 28, 1903.			
26·00	0·009972	685·1	144·18

Temperature	Equivalents per liter	Resistance	Equivalent Conductivity	Temperature	Equivalents per liter	Resistance	Equivalent Conductivity
KCl: 0·0020007-norm. at 4°. Cell I. Aug. 20, 1902.				*KCl*: 0·0020007-norm. at 4°. Cell I. Aug. 25, 1902.			
25·91	0·0019943	2790·4	148·56	25·91	0·0019943	2785·6	148·82
140·3	0·0018527	828·0	537·9	140·1	0·0018530	824·8	539·9
218·4	0·0016885	618·9	788·3	219·0	0·0016869	616·1	792·6
282·0	0·0014942	574·0	959·1	281·5	0·0014963	573·6	958·4
218·5	0·0016885	619·3	787·7	219·3	0·0016861	617·2	791·5
140·4	0·0018527	824·7	539·9	140·5	0·0018522	820·8	542·6
25·91	0·0019943	2778·5	149·04	25·91	0·0019943	2726·8	151·87
KCl: 0·0019974-norm. at 4°. Cell II. Mar. 2, 1903.				*KCl*: 0·00049990-norm. at 4°. Cell II. Mar. 20, 1903.			
26·00	0·0019910	3308·6	149·02	26·00	0·00049830	12981	150·32
306·6	0·0013900	685·8	1023·7	306·1	0·00034844	2611·3	1058·0
26·00	0·0019910	3298·0	149·18	26·00	0·00049830	12763	151·70

The Conductivity Data. The first column in table 6 contains the corrected temperatures, given in the order followed in the experiment.

The second column gives the concentrations, corrected in the case of the 140 and 218° values for the solvent in the vapor space. The correction is made as explained in Section VIII, and amounts to +0·05% at 140° and +0·18% at 218°.

The third column contains the observed resistances of the bomb, expressed in ohms, after correcting for errors in the resistance coils and slide wire, and deducting the resistance of the lead-wires.

The last column gives the equivalent conductivities, obtained by dividing the cell-constant for the temperature in question by one-thousandth part of the concentrations (given in the second column) and by the resistance (given in the third column) after correcting the latter for the water.

XII. Summary of the Conductivity Values.

All of the equivalent conductivity values of Table 6 have been brought together in Table 7, after reducing them by means of the temperature coefficient, obtained from our values, to round temperatures. The different solutions always differed slightly from the round concentrations given in the table, but the difference is too small to affect the equivalent conductivities in the last place given. The first column gives the date of the experiment; the second, the equivalent conductivity „Initial" measured at 140° immediately after the measurements at 26°; and the third, the equivalent conductivity „Final" measured upon returning to 140° after making measurements at the higher temperatures.

Table 7.

Summary of the Equivalent Conductivity Values.

Date	26°		140°		218°		281°	306°
	Init.	Fin.	Init.	Fin.	Init.	Fin.		
				NaCl: 0·1-norm. at 4°.				
Apr. 29, 1902	108·77	108·82	—	403·9	—	585·6	674·8	—
Apr. 30, „	108·83	—	405·2	—	585·6	—	—	—
May 1, „	109·26	109·26	—	405·1	—	586·6	679·2	—
May 3, „	108·98	—	—	404·6	585·1	—	—	—
June 18, „	109·11	—	405·8	—	—	—	—	—
June 19, „	109·33	109·42	407·2	404·5	—	586·2	677·2	—
Jan. 15, 1903	108·87	109·09	—	—	—	—	—	691·7
Jan. 17, „	109·09	—	—	—	—	—	—	—
Jan. 17, „	—	109·09	—	—	—	—	—	692·3
				NaCl: 0·01-norm. at 4°.				
May 15, 1902	121·16	—	462·5	—	690·0	—	—	—
May 16, „	121·10	—	462·7	—	692·4	—	—	—
May 20, „	121·12	121·07	464·1	461·7	690·4	690·4	837·3	—
Feb. 20, 1903	—	—	—	—	—	—	—	901·6
Feb. 21. 1903	—	—	—	—	—	—	—	900·7
				NaCl: 0·002-norm. at 4°.				
May 10, 1902	125·20	125·47	482·7	483·2	728·9	729·2	902·3	—
May 8, „	125·05	125·47	—	—	—	—	900·9	—
May 9, „	125·05	125·38	—	483·4	—	730·7	903·8	—
Mar. 3, „	125·65	125·87	—	—	—	—	—	974·0
				NaCl: 0·0005-norm. at 4°.				
June 23, 1902	127·48	127·97	494·3	492·7	751·7	749·3	933·7	—
June 25, „	127·61	130·14	494·0	498·0	748·2	749·0	933·7	—
June 26, „	127·72	128·45	—	493·6	—	750·1	933·9	—
Mar. 18, 1903	127·05	127·05	—	—	—	—	—	1011·5
				KCl: 0·1-norm. at 4°.				
Aug. 28, 1902	131·81	—	449·1	450·5	634·0	634·8	730·9	—
Aug. 29, „	131·54	—	449·1	—	—	—	—	—
Sept. 2, „	131·40	—	448·2	448·6	635·1	—	—	—
Sept. 27, „	132·08	—	—	—	—	—	731·9	—
Jan. 30, 1903	—	—	—	—	—	—	—	727·9
Feb. 10, „	131·51	—	—	—	—	—	—	733·7
Feb. 13, „	131·51	—	—	—	—	—	—	—
Feb. 16, „	—	—	—	—	—	—	—	732·1
				KCl: 0·01-norm. at 4°.				
Feb. 17, 1903	—	—	—	—	—	—	—	942·3
Feb. 18, „	—	146·42	—	—	—	—	—	943·9
Feb. 19, „	144·87	—	—	—	—	—	—	—
Mar. 28, „	144·18	—	—	—	—	—	—	—
				KCl: 0·002-norm. at 4°.				
Aug. 20, 1902	148·87	149·35	536·9	538·6	787·1	786·2	956·6	—
Aug. 25, „	149·13	152·18	539·6	540·9	789·6	787·6	957·2	—
Mar. 2, 1903	149·02	149·18	—	—	—	—	—	1022·3
				KCl: 0·0005-norm. at 4°.				
Mar. 20, 1902	150·32	151·70	—	—	—	—	—	1057·7

The following columns for the higher temperatures are similar to the second and third. All of the conductivity values are expressed in reciprocal ohms.

The agreement of the conductivity determinations made at different times, and often with different solutions, will be seen from this table. A comparison of the initial and final values in the separate experiments shows also the degree of contamination during the heating.

Table 8.

Final Values for the Equivalent Conductivity of Sodium- and Potassium Chlorides.

Temperature	*NaCl*		*KCl*	
	Equivalents per Liter	Equivalent Conductivity	Equivalents per Liter	Equivalent Conductivity
18°	0	(110·3)	0	(131·4)
	0·0005	107·18	0·0005	128·11
	0·002	105·55	0·002	126·31
	0·01	101·95	0·01	122·43
	0·1	92·02	0·1	112·03
140°	0	(512)	0	(572)
	0·000463	494·1	—	—
	0·00185	482·7	0·00185	538·2
	0·00926	463·1	—	—
	0·0952	405·2	0·093	449·1
218°	0	(782)	0	(845)
	0·000421	749·9	—	—
	0·00169	728·9	0·00169	788·3
	0·00844	690·9	—	—
	0·0868	585·8	0·0845	634·6
281°	0	(984)	0	(1041)
	0·000374	933·8	—	—
	0·00149	902·3	0·00150	956·9
	0·00749	837·3	—	—
	0·0774	677·1	0·0745	731·4
306°	0	(1078)	0	(1125)
	0·000348	1011·5	0·000349	1057·7
	0·00139	974·0	0·00139	1022·3
	0·00696	901·1	0·00699	943·1
	0·0705	692·0	0·0705	731·2

Table 8 contains a summary of the results given in Table 7. In deriving the means from the latter table, both the „Initial“ and „Final“ values have been included for the 0·1- and 0·01-norm. solutions; but for the diluter solution only the „Initial“ values have been considered; for, owing to contamination, the others are not equally reliable. The 18° values are those of Kohlrausch and Maltby[1]). The values given

[1]) Wissenschaftliche Abhandlungen d. physik.-techn. Reichsanstalt **3**, 210 (1900).

in parentheses for zero concentration were obtained by extrapolation as described in Section XIII.

In order to compare the conductivity-values at different temperatures, it is desirable to correct those directly measured for the change in concentration produced by the expansion when a given solution is heated. The values in Table 8, which, owing to this expansion, refer at different temperatures to somewhat different concentrations, as is there indicated, have been reduced to the nearest round concentrations by a graphic interpolation with the help of the linear function $\Lambda = \Lambda_0 - KC^{1/3}$ (see Section XIII). The so-reduced values are presented in Table 9.

Table 9.

The Equivalent Conductivity at Round Concentrations.

Substance	Equivalents per Liter	18°	140°	218°	281°	306°
NaCl	0	(110·3)	512	782	984	1078
	0·0005	107·18	493	747	926	1004
	0·002	105·55	482	726	893	960
	0·01	101·95	461	686	830	878
	0·1	92·02	403	577	656	643
KCl	0	(131·4)	572	845	1041	1125
	0·0005	128·11	—	—	—	1051
	0·002	126·31	538	786	950	1007
	0·01	122·43	—	—	—	922
	0·1	112·03	447	620	699	686

XIII. The Change of Conductivity with the Concentration.

It is a well known fact that the Mass-Action Law does not express even approximately the change with the concentration of the dissociation of salts and strong acids and bases, when this, in accordance with the Ionic Theory, is calculated from the conductivity-ratio Λ/Λ_0. This has led to the proposal of numerous other functions[1]), some of them derived inductively and others through hypothetical considerations, which

[1]) Compare Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, 200 (1885); **50**, 394 (1893). — MacGregory, Wied. Ann. **51**, 133 (1894). — Barmwater, This Zeitschr. **28**, 134, 428 (1899). — Sabat, This Zeitschr. **41**, 224 (1902). — Muller, Compt. rend. **128**, 505 (1899). — Kohlrausch, Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wissensch. **44**, 1002 (1900). — Rudolphi, This Zeitschr. **17**, 385 (1895). — van 't Hoff, This Zeitschr. **18**, 300 (1895). — Kohlrausch, This Zeitschr. **18**, 662 (1895). — Storch, This Zeitschr. **19**, 13 (1896). — Bancroft, This Zeitschr. **31**, 188 (1899). — Jahn, This Zeitschr. **37**, 499 (1901); **41**, 265. 288 (1902). — Nernst, This Zeitschr. **38**, 493 (1901).

have for their purpose an accurate representation of the experimental conductivity-values and the dissociation-values deduced therefrom. The extended discussion of the matter has not yet led to any conclusion as far as the theoretical explanation of the phenomenon is concerned. There have, however, been discovered some simple empirical formulas which at ordinary temperatures express the observed results satisfactorily.

Those which contain only a single arbitrary constant have the following form when expressed in terms of the equivalent conductivity (Λ) at any concentration C and the limiting conductivity Λ_0 at zero concentration:

$$\frac{\Lambda_0 - \Lambda}{C^{1/3}} = K \text{ (Kohlrausch)},$$

$$\frac{\Lambda_0 - \Lambda}{\Lambda^{1/3} C^{1/3}} = K \text{ (Barmwater)},$$

$$\frac{\Lambda_0 - \Lambda}{\Lambda^{3/2} C^{1/2}} = K \text{ (van 't Hoff)},$$

$$\frac{\Lambda_0 - \Lambda}{\Lambda^{2} C^{1/2}} = K \text{ (Rudolphi)}.$$

It seemed therefore to be of especial interest to test the applicability of these formulas at the widely different temperatures employed in our experiments. In making such a test, it must be borne in mind that the results will be in a high degree dependent on the values of Λ_0 employed, since in dilute solutions $\Lambda_0 - \Lambda$ is a relatively small quantity; yet in several instances authors have not given sufficient consideration to this matter. The most satisfactory method of procedure seems to us to be the elimination of the Λ_0 value, which cannot be determined with sufficient accuracy by extrapolation, by writing the functions in the following form:

$$\Lambda = \Lambda_0 - K C^{1/3} \quad \text{(Kohlrausch)},$$

$$\Lambda = \Lambda_0 - K \Lambda^{1/3} C^{1/3} \quad \text{(Barmwater)},$$

$$\Lambda = \Lambda_0 - K \Lambda^{3/2} C^{1/2} \quad \text{(van 't Hoff)},$$

$$\Lambda = \Lambda_0 - K \Lambda^{2} C^{1/2} \quad \text{(Ostwald)}$$

and then plotting the values of Λ along one coordinate axis and those of the C—Λ function constituting the last term (that is, $C^{1/3}$, $\Lambda^{1/3} C^{1/3}$, etc.) along the other axis, as is illustrated by Figure 9.

If the function in question holds, the points will of course lie upon a straight line; and by comparing, in the case of the different functions, the deviations of the separate points from the best representative straight

line that can be drawn, a measure of the degree of applicability of each function is obtained. All our complete series of measurements and those of Kohlrausch and Maltby on the same salts at 18° have been studied in this way, a plot on a very large scale being employed. The straight lines were drawn in every case so as to make the percentage deviations of the two conductivity-values for the two more concentrated solutions and also of those for the two more dilute solutions opposite and nearly equal. The results are presented in detail and in summarised form in Tables 10 and 11. The concentration is expressed in milli-equivalents per liter. The numbers in the last four columns show the percentage difference between the observed conductivity and that required by the assumed linear function, the nature of whose argument ($C^{1/3}$, $C^{1/3}\Lambda^{1/3}$, etc.) is shown by the heatings.

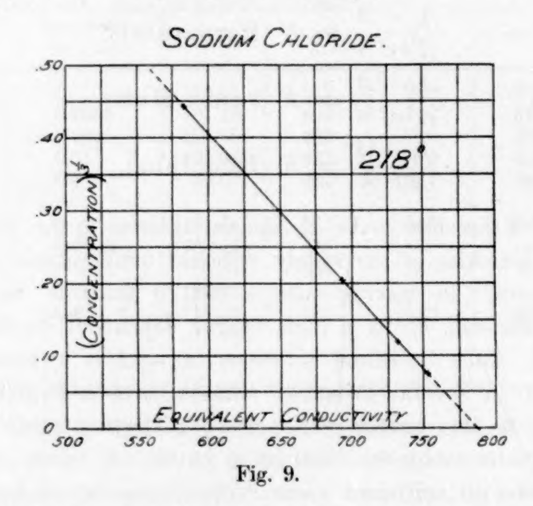


Fig. 9.

An examination of Table 11 leads to the following conclusions: All four formulas express fairly well the results with sodium chloride at 18°; but the formulas of van 't Hoff and of Rudolphi do not apply well to those with potassium chloride at 18°. The Kohlrausch formula expresses the results for both salts at all temperatures without great error[1]), and the same is true of the Barmwater formula, except at the highest temperature, where the deviations with both salts are large. The van 't Hoff and Rudolphi formulas do not accord at all with the observed values at 306°, the deviations in the case of the

[1]) Compare also Fig. 9, which is an accurate plot of the values for sodium chloride at 218°.

Table 10.

Deviation of the observed Conductivity Values from those calculated by various empirical Formulas.

Salt and Temperature	Milli-Equivalents per Liter	Equivalent Conductivity	Percentage Deviation of Observed and Calculated Conductivity Values			
			$C^{1/3}$	$\Lambda^{1/3}C^{1/3}$	$\Lambda^{3/2}C^{1/2}$	$C^2\Lambda^{1/2}$
NaCl, 18°	0·5	107·18	−0·16	−0·17	+0·03	+0·04
	2·0	105·55	+0·08	+0·11	−0·06	−0·06
	10·0	101·95	+0·09	+0·15	−0·17	−0·24
	100·0	92·02	−0·16	−0·24	+0·11	+0·18
		Mean	0·12	0·17	0·09	0·13
NaCl, 140°	0·463	496·3	+0·24	+0·12	+0·28	+0·41
	1·85	483·5	−0·25	−0·21	−0·62	−0·42
	9·26	464·8	+0·02	+0·19	−0·44	−0·05
	95·2	407·3	−0·02	−0·15	+0·37	+0·05
		Mean	0·13	0·17	0·43	0·23
NaCl, 218°	0·421	753·3	+0·05	−0·07	+0·28	+0·16
	1·69	732·4	−0·04	+0·11	−0·20	−0·08
	8·44	693·5	−0·18	+0·04	−0·34	+0·08
	86·8	588·3	+0·18	−0·03	+0·52	−0·03
		Mean	0·11	0·06	0·34	0·09
NaCl, 281°	0·374	937·6	+0·01	−0·18	+0·11	−0·18
	1·49	906·2	−0·02	+0·17	−0·05	+0·11
	7·49	840·9	−0·60	−0·15	−1·43	+0·28
	77·4	680·1	+0·50	+0·14	+0·48	−0·46
		Mean	0·28	0·16	0·27	0·26
NaCl, 306°	0·348	1013	−0·05	−0·17	−0·14	−0·02
	1·39	975·2	+0·05	+0·14	+0·11	+0·02
	6·96	902·2	+0·34	+1·20	+1·50	+3·54
	70·5	686·0	−0·45	−1·31	−1·68	−2·84
		Mean	0·22	0·71	0·76	1·61
KCl, 18°	0·5	128·11	−0·08	−0·10	+0·12	+0·07
	2·0	126·31	+0·04	+0·09	−0·11	−0·05
	10·0	122·43	−0·06	+0·05	−0·40	−0·70
	100·0	112·03	+0·06	−0·02	+0·58	+0·90
		Mean	0·06	0·07	0·30	0·43
KCl, 306°	0·349	1059	−0·21	−0·45	−0·22	−0·60
	1·39	1024	+0·18	+0·41	+0·29	+0·49
	6·99	945·8	+0·05	+0·80	+0·90	+2·01
	70·5	732·1	−0·05	−0·67	−0·95	−2·44
		Mean	0·12	0·58	0·59	1·38

latter formula being especially large, while at the lower temperatures of 140, 218 and 281° the van 't Hoff formula is far less satisfactory than those of Kohlrausch and Barmwater. On the whole, therefore, the simple Kohlrausch formula furnishes the best representation of the results, and the Barmwater the next best, facts which are

Table 11.

Summary of the Mean Deviations.

Salt	Temperature	$C^{1/3}$	$\Lambda^{1/3}C^{1/3}$	$\Lambda^{3/2}C^{1/2}$	$\Lambda^{2}C^{1/2}$
NaCl	18°	0·12	0·17	0·09	0·13
"	140	0·13	0·17	0·43	0·23
"	218	0·11	0·06	0·34	0·09
"	281	0·28	0·16	0·27	0·26
"	306	0·22	0·71	0·76	1·61
KCl	18	0·06	0·07	0·30	0·43
"	306	0·12	0·58	0·59	1·38
	Mean	0·15	0·27	0·40	0·59

directly indicated by the final means at the foot of the last table. Whether within the range of concentration in question (0·0005—0·1-norm.) the deviations corresponding to the former are really less than the experimental errors cannot be decided with certainty: the greatest deviation (see Table 10) from the very accurate values of Kohlrausch and Maltby at 18° is 0·13%[1]) in the case of sodium chloride, and 0·06% in that of potassium chloride; the greatest deviations at the highest temperatures are 0·55% at 281° and 0·40% at 306° in the case of sodium chloride, and only 0·20% at 306° in that of potassium chloride. It seems improbable that the experimental errors are as large as these deviations in the case of the sodium chloride; but it is perhaps not impossible.

It may be of interest to state also the percentage deviations of our straight line corresponding to the Kohlrausch function from the points representing the conductivities of sodium and potassium chloride at 18° in the still more dilute solutions investigated by Kohlrausch and Maltby. These deviations are — 0·53 and — 0·42%, respectively, in case of the 0·0001-norm. solutions, and — 0·36 and — 0·25%, respectively, in that of the 0·0002-norm. solutions. It is to be noted, with reference to the significance of this disagreement, that the conductivity of the water used for the 0·0001-norm. solutions formed from 7 to 10% of that of the salt, and that the results were corrected for it under the assumption that it was uninfluenced by the addition of the salt. Kohlrausch and Maltby, however, consider it almost impossible that from this source an error of the magnitude of these deviations can arise.

[1]) Assuming the first two as well as the last two deviations to have been completely equalized, which could have been done by slightly displacing the representative straight line.

The at least approximate validity of the simple Kohlrausch equation under such widely different conditions, is a fact that must receive attention in any theoretical explanation of the phenomenon. The fact seems somewhat remarkable when it is considered how great the change is in the state of the solvent, which has been raised from near its melting point to not very far below its critical point, and when it is considered that the dissociation has decreased in the 0·1-norm. solutions from about 84% at 18° to 60% at 306° (see Section XV). The equation cannot, however, retain its validity as the dissociation-tendency approaches zero; for then with increasing concentration the calculated values of Λ would soon become negative: it must, if it is to apply generally, be modified by multiplying the cube-root of the concentration by some function of Λ which does not vary much as long as Λ/Λ_0 is large, in a manner similar to that which has been proposed by Barmwater.

The fact that the van 't Hoff equation does not express satisfactorily the results with many salts even at 18° (see KCl in Table 10) has led to the suggestion by Storch and Bancroft that a general expression of the form $\Lambda_0 - \Lambda = K\Lambda^n C^{n-1}$ be employed, the exponent n being different with each salt. Our results show that in order to attain agreement it would be necessary to vary the value of n also with the temperature. Thus it was found that by putting $n = 1·6$ the results with sodium chloride at 306° are expressed with a mean deviation of only 0·15%, but the use of this same exponent with the results at 18° gives rise to a mean deviation of 0·69%, while as shown in the above tables, the van 't Hoff function, with $n = 1·5$, applies well at 18°, but fails at 306°. The fact that even at the highest temperature the exponent required has risen only to 1·6 shows that the results do not correspond much more closely with the Mass-Action-Law, which requires the exponent 2, than they do at the ordinary temperature.

In view of the foregoing considerations there is at present no more reliable means of deriving the conductivity Λ_0 for zero concentration from our results at the higher temperatures than by the application of the Kohlrausch equation. We have therefore determined from our plots the intercept of the straight line representing this equation with the axis along which the conductivity-values are laid off; and it is these values of Λ_0 which are recorded within parentheses in Table 8. For the sake of uniformity, the Λ_0 values at 18° were derived in the same way from the data of Kohlrausch and Maltby; they are about 1·2% larger than those deduced by these investigators.

XIV. Change of the Conductivity with the Temperature.

In order to show more clearly the effect of temperature on the conductivity, the values of Table 9 are represented graphically in Figures 10 and 11 (the dotted curve for the 0·5-norm. sodium chloride

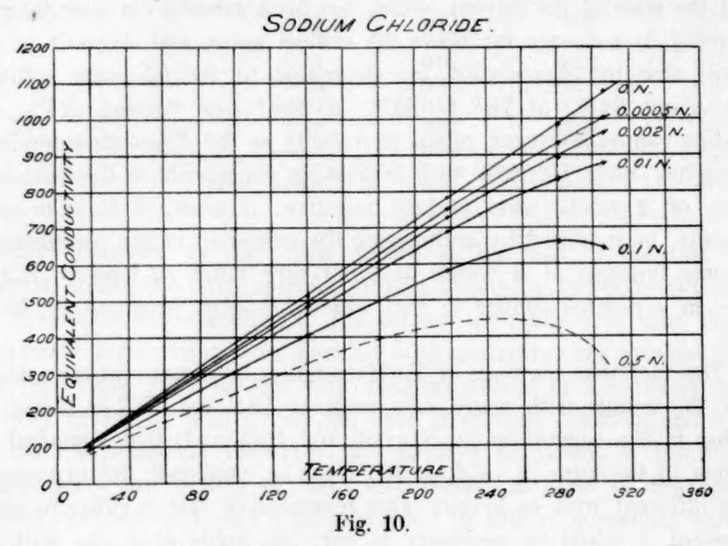


Fig. 10.

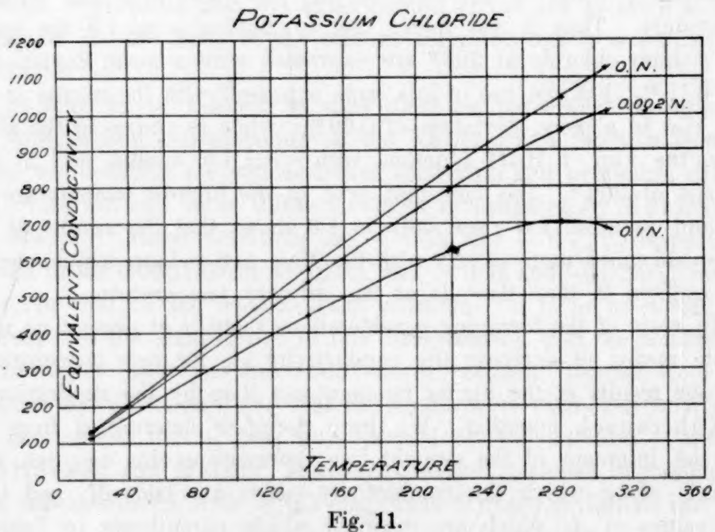


Fig. 11.

solution is based on values extrapolated from 0·1-norm. by means of the Kohlrausch linear equation, and it has been drawn only to indicate roughly the general character of the curve at a higher concentration).

A consideration of these plots and of the data themselves leads to the somewhat striking conclusion that throughout this wide range of temperature of nearly 300°, the conductivity extrapolated for zero concentration, and therefore the migration velocity of the ions, increases in the case of sodium chloride at a rate closely proportional to the increase of temperature. In the case of potassium chloride this principle expresses the results without considerable error up to 218°, but at the higher temperatures the conductivity increases somewhat more slowly than it requires.

To show the extent of the deviations, the conductivity has been expressed by a linear equation of the form: $(\Lambda_0)_t = (\Lambda_0)_{18} + \alpha(t - 18)$. The value (3·34) adopted for α in the case of the sodium chloride was the mean of that derived by using the values of Λ_0 at 18 and 281° and at 18 and 306°. The value of (3·57) in the case of potassium chloride was calculated from the values of Λ_0 at 18 and 218°. The values of Λ_0 calculated from these equations are given in the following table beside those previously found.

Table 12.

The Λ_0-Values as a linear Temperature Function.

Temperature	Sodium Chloride			Potassium Chloride		
	Found	Calc.	Percent Diff.	Found	Calc.	Percent Diff.
18	110	—	—	131	—	—
140	512	517	−1·0	572	566	+0·7
218	782	778	+0·5	845	845	—
281	984	988	−0·4	1041	1070	−2·7
306	1078	1072	+0·6	1125	1159	−2·9

It will be seen that the differences in the case of sodium chloride are in opposite directions at 140 and 218°; they are therefore doubtless in large part, if not entirely, due to experimental errors; and therefore, within the limits of these, the conductivity at infinite dilution is a linear function of the temperature in the case of this salt[1]). With potassium chloride the deviation at 140°, though probably real, since it falls upon the smooth curve drawn through all the values, amounts to only 0·7%. At the higher temperatures the deviations are seen to be much larger, though still of secondary magnitude. This approximate

[1]) This is also clearly shown by the values of α calculated for the four successive temperature-intervals 18—140, 140—218, 218—281 and 281—306: these are 3·30, 3·47, 3·21 and 3·75 (this last value being much in error because the interval is small).

proportionality between the increase of migration-velocity and that of the temperature has, up to 100°, already been observed by Schaller[1]).

The values of the percentage temperature-coefficients referred to the value at 18° $\frac{100 \Delta \Lambda_0}{((\Lambda_0)_{18} \Delta t)}$ are 2·74 for potassium chloride (between 18 and 218°) and 3·05 for sodium chloride. These are much higher than those observed on dilute solutions (0·01—0·001-norm.), by Kohlrausch between 18 and 26° (2·21 and 2·38), by Déguisne between 18 and 34° (2·28 and 2·40), by Arrhenius between 18 and 52° (2·33 and 2·53), and by Krannhals between 18 and 99·4° (2·40 and 2·62)[2]). This is due in part to the facts that the values of some of these investigators were not corrected for the expansion of the solutions upon heating and that they refer to solutions not infinitely dilute[3]); but it also undoubtedly arises in part from the fact that the temperature function is not perfectly linear until temperatures considerably above 18° are reached.

The ratio of the limiting conductivity of potassium chloride to that of sodium chloride is 1·19 at 18°, 1·13 at 140°, 1·08 at 218°, 1·06 at 281° and 1·04 at 306°. The migration-velocities of the potassium- and sodium ions are therefore slowly approaching equality.

The conductivity curves (see Figs. 10 and 11) at the higher concentrations recede more and more from that for zero concentration as the temperature rises, owing to a decreasing dissociation tendency (see Section XV). This even gives rise to a maximum value in the case of the 0·1-norm. solution of both salts at a temperature of about 280°. With more concentrated solutions this effect would undoubtedly be much more pronounced, as is indicated by the dotted curve in Fig. 10.

XV. Change of the Dissociation with the Concentration and Temperature.

It has already been shown in Section XIII that the conductivity Λ changes with the concentration C at all temperatures closely in accordance with the equation $(\Lambda_0 - \Lambda) / C^{1/3} = K$. Expressed in terms of the dissociation, $x = \Lambda / \Lambda_0$, this becomes $(1 - x) / C^{1/3} = K$; that is, the fraction of the salt undissociated is directly proportional to the cube-

[1]) This Zeitschr. 25, 512, 523 (1898).

[2]) These data are taken from Kohlrausch und Holborn's Leitvermögen der Elektrolyte, 197—199.

[3]) Thus, the temperature coefficient between 18° and 140 of our 0·01-norm. $NaCl$-solutions is 2·90, while that at infinite dilution is 3·05.

root of the concentration, or the concentration of the undissociated molecules, $(1-x)C$, is directly proportional to the 4/3 power of the total concentration.

The change of the degree of dissociation with the temperature is shown for both salts in Table 13, and for sodium chloride in Fig. 12.

Table 13.

Dissociation.

Substance	Equivalents per Liter	18°	140°	218°	281°	306°
NaCl	0	100·0	100·0	100·0	100·0	100·0
	0·0005	97·3	96·6	95·8	94·3	93·2
	0·002	95·7	94·5	93·0	91·0	89·1
	0·01	92·5	90·3	87·9	84·5	81·4
	0·1	83·4	79·0	74·0	66·8	59·8
KCl	0	100·0	100·0	100·0	100·0	100·0
	0·0005	97·5	—	—	—	93·4
	0·002	96·1	94·1	92·7	91·3	89·5
	0·01	93·2	—	—	—	82·0
	0·1	85·2	78·3	73·3	67·2	61·0



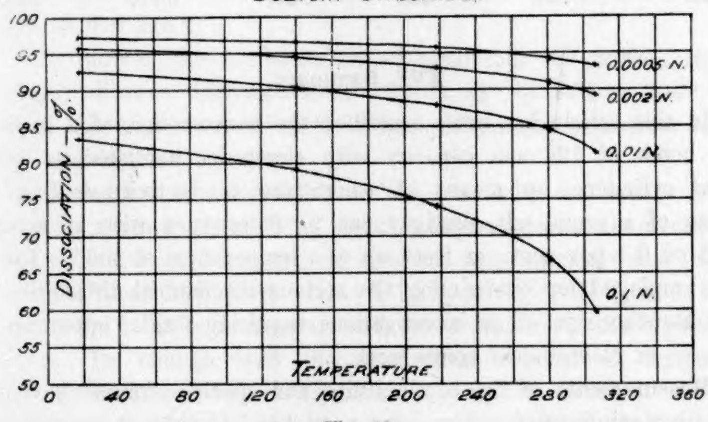


Fig. 12.

It will be seen that, especially in the 0·1-norm. solution, the dissociation has decreased very greatly at the higher temperatures, namely, from 83—85% at 18° to 60—61% at 306°; and that the decrease is becoming extremely rapid at those temperatures, the course of the curve indicating that the dissociation is very small in the neighbourhood of the critical temperature (about 360°).

Table 13 also shows that the dissociation values for the two chlorides are nearly identical at all temperatures and concentrations, the extreme variation being about 2 % in the 0·1-norm. solution. This gives support to the idea that the decrease of conductivity and of the calculated dissociation is due to a physical cause (probably in some way to the electrical charges on the ions) and not to specific chemical affinity. The theoretical discussion of the results is, however, best postponed until we have made more extended series of measurements.

The values of the constant K in the equation $(1 - x) = KC^{1/3}$ are tabulated below, as these give a measure of the dissociation-tendency independent of the concentration. They were obtained from the plots described in Section XIII by taking the ratio $(\Delta A / \Delta C^{1/3})$ of the intercepts on the two axes, of the best representative straight line, and dividing this ratio by A_0.

Table 14.

Values of the Dissociation-Constant $(1 - x)/C^{1/3}$.

Salt	18°	140°	218°	281°	306°
NaCl	0·366	0·448	0·573	0·745	0·877
KCl	0·321	0·468	0·577	0·713	0·853

XVI. Summary.

In this article has been described the construction of a platinum-lined bomb of 124 ccm capacity with electrodes insulated by quartz-crystal cylinders, by means of which the conductivity and specific volume of aqueous salt solutions can be determined with an accuracy of 0·2 or 0·3 per cent., at least up to a temperature of 306°. The methode employed for overcoming the serious mechanical difficulties may be of assistance in other investigations requiring similar apparatus; for instance, in calorimetric bomb work.

Measurements of the conductivity and specific-volume have been made upon solutions of sodium- and potassium chlorides at concentrations varying from 0·0005 to 0·1-norm., at the temperatures 140, 218, 281 and 306°.

The results obtained with these salts show that even at the highest temperature the dissociation calculated from the conductivity-ratio does not change with the concentration in much closer accord with the requirements of the Mass-Action-Law than at the ordinary temperature. The various empirical functions which have been proposed for the expression

of the change of conductivity with the concentration were tested as to their applicability to the results at these widely different temperatures by a graphical method by which the effect of the uncertainty in the conductivity values (Λ_0) for zero concentration was eliminated. It was found that that given by Kohlrausch, $\Lambda_0 - \Lambda = KC^{1/3}$, was most satisfactory, the deviations being scarcely greater than the possible experimental error. Except at the highest temperature, the function of Barmwater, $\Lambda_0 - \Lambda = K\Lambda^{1/3}C^{1/3}$, also gave good results. To make applicable the general function $\Lambda_0 - \Lambda = K\Lambda^n C^{n-1}$ (of which the van 't Hoff function $\Lambda_0 - \Lambda = K\Lambda^{3/2}C^{1/2}$ is a special case), it is necessary to vary the exponent n not only with the nature of the salt, but also with the temperature.

The conductivity values extrapolated for infinite dilution, and therefore the migration-velocities of the ions, were found to be an approximately linear function of the temperature, throughout the whole range of temperature in the case of sodium chloride, and up to 218° in the case of potassium chloride, the deviations being moreover not very large (3·5 %) even at the highest temperatures with the latter salt. The temperature coefficients referred to the values at 18° are 3·05 % for sodium chloride between 18 and 306°, and 2·74 % for potassium chloride between 18 and 218°.

The ratio of the conductivities of potassium and sodium chlorides at infinite dilution decreases from 1·19 at 18° to 1·04 at 306°, showing that the migration velocities of the sodium and potassium ions are slowly approaching equality.

The degrees of dissociation of the two salts are nearly identical (extreme variation about 2 %) at all temperatures and concentrations. The dissociation in 0·1-norm. solution has approximately the following values: 84 % at 18°, 79 % at 140°, 74 % at 218°, 67 % at 281°, and 60 % at 306°. It is decreasing with great rapidity at the higher temperatures. Its change with the concentration is at all temperatures accurately expressed by the equation $(1 - x) / C^{1/3} = K$.

The conductivity of the vapor over a 0·1-norm. potassium chloride solution at 306° is too small to be observed with the present apparatus: its specific conductivity is certainly less than $^1/_{200\,000}$ part of that of the liquid.

The specific-volume of the 0·002-norm. solutions, which can be regarded as identical with that of pure water, was found to be 1·186 at 218°, 1·336 at 281°, and 1·434 at 306°. The expansions of the two 0·1-norm. solutions are substantially identical, but somewhat less than

that of water, as is shown by the fact that the ratio of their specific volumes at 306° and 4° is 1·422, instead of 1·434.

This investigation is being continued with the cooperation of others. During the coming year other di-ionic salts and some tri-ionic salts will be investigated in the same manner. A separate research will deal with weak acids and their neutral salts with the aim of studying hydrolysis and the dissociation-constant of water. Another line of work to be carried out with the bomb will consist in the determination of the dielectric constant of water up to 306°. Then the attempt will be made to extend all these measurements to the critical temperature.

Research Laboratory of Physical Chemistry,
Mass. Institute of Technology, Boston, September, 1903.

Über Reifkurven[1]).

Von

W. Meyerhoffer.

(Mit 25 Figuren im Text.)

Professor Duhem hat in seinem Buche: „Thermodynamique et Chimie"[2]), den Begriff der Taukurve — ligne de rosée — erörtert.

In Fig. 1 ist auf der Linie AB der Molenbruch aufgetragen, so dass A 100% der Flüssigkeit A, B 100% der zweiten Flüssigkeit B darstellt. Die Ordinate gibt den Dampfdruck an. Dann haben bekanntlich in p_a und p_b Flüssigkeit und ihr Dampf gleichen Druck und gleiche Zusammensetzung. $p_a l M p_b$ stellt dar die Dampfdrucke der Flüssigkeiten, deren Zusammensetzung zwischen A und B liegt. $p_a o n M p_b$ repräsentiert die Dampfdrucke der gasförmigen Gemische wieder zwischen A- und B-Dampf. Und zwar gehört, wie bekannt, zu einer Flüssigkeit von der Zusammensetzung und dem Druck l nicht etwa der Dampf von der gleichen Zusammensetzung o, sondern der von gleichem Druck n. Im Punkte M verhält sich das Flüssigkeitsgemisch wie ein einheitlicher Körper — mit einem Maximaldruck — demgemäss hat der Dampf auch die gleiche Zusammensetzung.

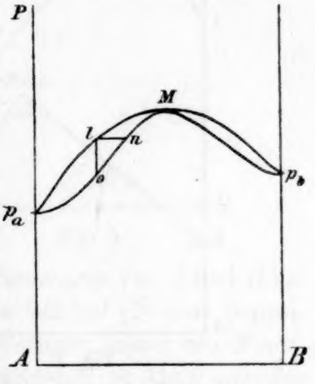


Fig. 1.

Wichtig für uns ist die ebenfalls von Duhem hervorgehobene Tatsache, dass die Taukurve $p_a o n M p_b$, stets unterhalb der Siedekurve $p_a l M p_b$ liegt. Der Sinn der Taukurve ist ja der, dass bei Überschreitung eines gewissen Druckes, z. B. o, sich Flüssigkeit niederschlägt, wie die Bedeutung der Siedekurve die ist, dass beim Herunter-

[1]) Die vorliegende Mitteilung war in nuce Gegenstand eines Schreibens, das der Verfasser am 30. Juni 1902 an Prof. Duhem gerichtet hatte. Die Bezeichnung Reifkurven ist jedoch erst später erstanden.

[2]) Paris, Librairie A. Hermann, 1902, pag. 254, 352.

gehen unter einem grössern Druck, z. B. *l*, Vergasung eintritt. Läge für irgend einen Punkt die Taukurve höher als der entsprechende Punkt für die Siedekurve, wäre z. B. *l* ein Punkt der erstern und *o* ein Punkt der zweiten Kurve, so würde das besagen, dass bei Verminderung des Druckes unterhalb *l* Verflüssigung eintritt, und entsprechend, dass bei Druckvermehrung oberhalb *o* Vergasung auftritt, was wenigstens im nichtkritischen Gebiete ausgeschlossen erscheint. Die nachfolgende Mitteilung bezweckt, die Lehre von den Taukurven auf feste Körper auszudehnen. Hierin ist mir Prof. Roozeboom[1]) schon teilweise vorangegangen.

1. Zwei Salze.

Es sei *a* (Fig. 2) der Dampfdruck des reinen festen Körpers *A*, *b* der von *B* — bei derselben Temperatur. Der Dampfdruck und die Zusammensetzung des Dampfes beider Stoffe werde durch den Punkt

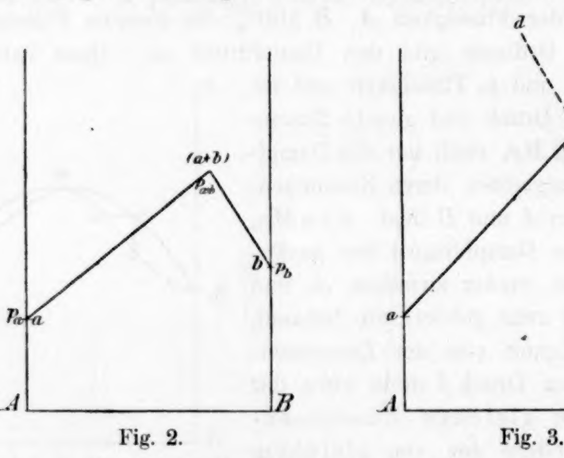


Fig. 2. Fig. 3.

$a + b$ dargestellt. Ob die Ordinate von $(a + b) = p_{a+b}$ denselben Wert hat wie die Summe $p_a + p_b$, bleibe dahingestellt. p_{a+b} wird gleich, grösser oder kleiner sein können, je nachdem die Dämpfe sich additiv, dissociativ oder associativ verhalten. In der Figur ist der Einfachheit halber ein additives Verhalten angenommen worden.

Die besondere graphische Bedeutung der Reifkurven[2]) $a - (a + b)$, resp. $b - (a + b)$ liegt im folgenden:

Geben wir zum Punkte *a* — der also festes *A* neben seinem Dampfe darstellt, eine Spur festes *B* hinzu, so verbleibt dieses im Dampfraume. Bei weiterer Zugabe wird schliesslich *B* ausfallen. Während

[1]) Arch. Néerl. 5, 360 (1900).
[2]) In Analogie zum Worte Taukurve gebildet.

des Zusatzes legt der figurative Punkt für den Dampf den Weg von a nach $(a+b)$ zurück. Das gleiche gilt für b, bei Zusatz von A.

Gesetzt nun, B fiele im Punkte $(a+b)$ infolge einer Übersättigungserscheinung nicht aus, so wird man die Reifkurve $a-(a+b)$ über letztern Punkt verlängern können in der Richtung nach c (Fig. 3).

Die Bedeutung der Reifkurve ac liegt nun darin, dass der Dampf irgend welcher aus $A+B$ bestehenden Phasen, wie Doppelsalze, isomorphe Gemische, Schmelzen u. s. w., sofern nur festes A am Boden liegt, ein Punkt der Kurve ac sein muss.

2. Doppelsalze ausserhalb des Umwandlungsintervalls.

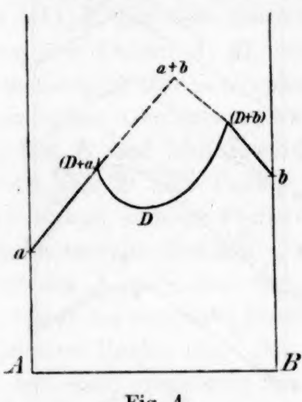


Fig. 4.

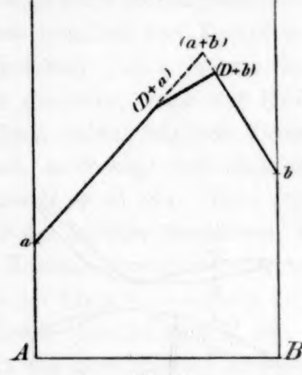


Fig. 5.

Es sei D (Fig. 4) ein aus gleichen Molekularmengen von A und B bestehendes Doppelsalz. Bei Zusatz von B zu a fällt bei $(D+a)$ Doppelsalz aus, falls keine Übersättigung eintritt. Weiterer Zusatz von B verwandelt das feste A in D. Ist alles A aufgezehrt, so kann sich der Dampf an B anreichern (Weg von $D+a$ nach D). Schliesslich fällt nach Zurücklegung des Weges von D nach $D+b$ festes B aus. Die schraffiert gezeichneten Reifkurven $(D+a)-(a+b)$ und $(D+b)-(a+b)$ sind labil und übersättigt an festem D. Demgemäss liegen sie höher, als die entsprechenden Punkte von $(D+a)-D-(D+b)$. Über die Lage des Punktes D lässt sich nichts voraussagen, er kann tiefer liegen als a, zwischen a und b, oder höher als b.

3. Doppelsalze innerhalb ihres Umwandlungsintervalls.

Für diesen Fall gilt Fig. 5. Obgleich Doppelsalz $+A$ am Boden liegen (Punkt $D+a$), so enthält der Dampf doch mehr B. Noch mehr von B enthielt der Dampf von $(D+B)$ im Punkte $(D+b)$. Zugleich

ist der Dampf daselbst konzentrierter, weil er mit den Bodenkörpern kongruent ist.

Für den speziellen Fall der Grenze des Umwandlungsintervalls liegt der Punkt $(D+a)$ auf der Halbierungslinie von AB.

4. Isomorphe Salze.

Bilden A und B miteinander lückenlose isomorphe Gemische, so können bekanntlich drei verschiedene Typen auftreten, die in Fig. 6 dargestellt werden.

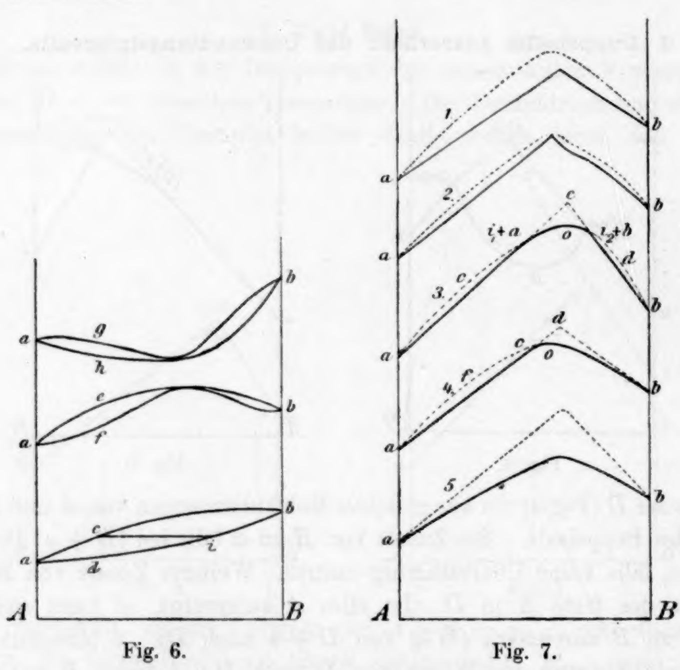


Fig. 6. Fig. 7.

Im erstern Falle (*acb* und *adb*) liegen die Dampfdrucke der isomorphen Gemische zwischen *a* und *b*. Im zweiten Falle existiert ein Maximum, im dritten ein Minimum des Dampfdruckes. Die drei obern Kurven ***acb***, ***aeb*** und ***agb*** stellen die Zusammensetzung und die Dampfdrucke der isomorphen Gemische, die drei untern ***adb***, ***afb*** und ***ahb***, die ihrer Dämpfe dar. Wieder gehört zu einem bestimmten isomorphen Gemisch, z. B. zum Punkt *c*, der Dampf auf der gleichen Horizontalen, also *i*. Während die drei untern Kurven Reifkurven sind, könnte man die drei obern etwa als „Sublimationskurven" bezeichnen. Dieselben liegen stets höher als die Reifkurven und können sich mit ihnen höch-

stens in den ausgezeichneten Punkten — Maximis oder Minimis — berühren, abgesehen von gemeinschaftlichem Anfangs- und Endpunkt.

In den weiter unten folgenden graphischen Darstellungen sind die Sublimationskurven fortgelassen.

Erster Fall. Umwandlungstemperatur, mediale und unilaterale Isomorphie.

Betrachten wir hierzu Fig. 7.

Die fünf in der Fig. 7 gezeichneten Fälle stellen die Verhältnisse bei fünf verschiedenen Temperaturen dar. In 1. ist die Reifkurve des isomorphen Gemisches durchaus labil. In 2. berührt sie den Reifpunkt von $(a + b)$. Mithin stellt dieser Punkt eine Umwandlungstemperatur dar mit den vier Phasen A, B, isomorphes Gemisch und Dampf (von der Zusammensetzung des isomorphen Gemisches). In 3. ist die Reifkurve des isomorphen Gemisches noch tiefer gesunken, Teile der Reifkurven von A und B sind labil geworden. Jetzt walten folgende Verhältnisse ob. Setzt man B zum Punkte a hinzu, so bewegt man sich zunächst auf der untern stabilen Reifkurve nach $(i_1 + a)$ hin. Dort angelangt, fällt das isomorphe Gemisch i_1 aus. Beim fernern Zusatz von B wird zunächst das A am Boden verzehrt. Hernach bewegt sich bei weiterm Zusatz von B der figurative Punkt längs der Linie $(i_1 + a) — o — (i_2 + b)$ nach letzterm Punkte hin. Dort angelangt, scheidet sich B aus. Übertragen wir diese graphische Sprache in die gewöhnliche, so besagt dies folgendes: Bei Zusatz von B zu festem A wird sich sogleich ein bestimmtes isomorphes Gemisch — i_1 — bilden. Die Zusammensetzung desselben ist aber nicht etwa durch den Punkt $(i_1 + a)$ gegeben, sondern durch jenen Punkt der — in der Zeichnung weggelassenen — Sublimationskurve, der mit $(i_1 + a)$ auf derselben Horizontalen, und zwar links von diesem Punkte liegt. Bei weiterm Zusatz von B nimmt das isomorphe Gemisch $(i_1 + a)$ immermehr davon auf und geht allmählich in $(i_2 + b)$ über. Mehr B kann das Gemisch nicht aufnehmen. Beginnt man mit b, so ruft Zusatz von A sofortige Ausscheidung von i_2 hervor u. s. w.

Mit Rücksicht auf die noch nicht ausgebildete Nomenklatur des Isomorphismus wird es sich vielleicht empfehlen, hier eine Bezeichnung vorzuschlagen. Man könnte die Existenz eines in der Mitte der Figur auftretenden Isomorphismus als einen medialen Isomorphismus bezeichnen.

Sinkt die Reifkurve des isomorphen Gemisches noch tiefer, so wird im allgemeinen der in 4. (Fig. 7) dargestellte Fall eintreten. Dann

hätten wir auf Zusatz von B zu A Ausfallen des isomorphen Gemisches c neben festem A. Von da ab Isomorphismus bis b mit einem Maximum in o. Man könnte diesen Fall als **unilateralen Isomorphismus** bezeichnen. Es ist vielleicht nicht überflüssig zu bemerken, dass in einem solchen Falle das Maximum o auch auf dem labilen Teil der isomorphen Kurve afc liegen kann. Wenigstens ist nicht abzusehen, was dagegen spräche. Im Fall 5 endlich ist die isomorphe Kurve die alleinig stabile geworden.

Zweiter Fall. Bilaterale Isomorphie.

Die Sublimationskurve des isomorphen Gemisches braucht nicht beide Punkte a und b zu verbinden. Sie kann im Gegensatz zur Reifkurve, die kontinuierlich verläuft, an einer Stelle eine Unterbrechung erfahren.

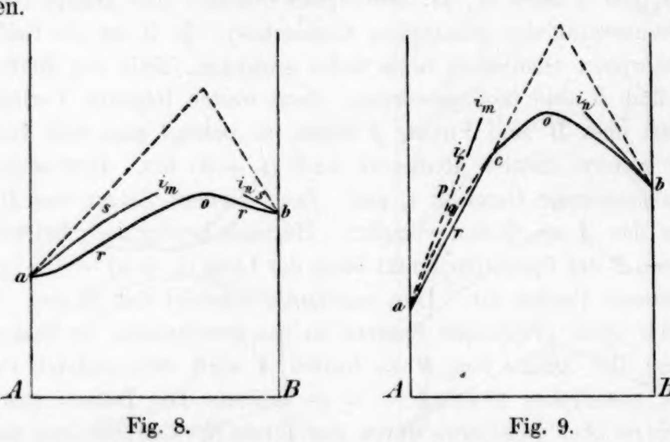


Fig. 8. Fig. 9.

Fig. 8 stellt einen solchen Fall dar. Die Reifkurve $arorb$ verläuft kontinuierlich mit einem Maximum bei o. Die Sublimationskurve setzt sich aus zwei Stücken zusammen, asi_m und bsi_n, die in i_m und i_n in gleicher Höhe mit o endigen. Bei Zusatz von B zu A entsteht irgend ein isomorphes Gemisch. Weiterer Zusatz bringt uns nach i_m, mit dem Maximum an B-Gehalt. Setzt man noch mehr B hinzu, so bildet sich bereits i_n, und schliesslich wird das ganze i_m unter Bildung von i_n aufgezehrt. Weiterer Zusatz von B bringt uns nach b. Die beiden isomorphen Gemische i_m und i_n haben denselben Dampf, nämlich o. Beim Verdampfen eines Gemisches von i_m und i_n werden sich beide Gemische vermindern gemäss der Gleichung:

$$i_m + xm_n = yo,$$

wozu nur nötig ist, dass o zwischen i_m und i_n liegt. Diese Art der Isomorphie könnte man als die **bilaterale Isomorphie** bezeichnen.

Es erscheint a priori nicht ausgeschlossen, dass bei der bilateralen Isomorphie folgende Möglichkeit auftritt (vergl. auch Fig. 7_3).

In Fig. 9 liegt ein Teil der Reifkurve des isomorphen Gemisches, nämlich aqc, oberhalb der Reifkurve von A. Das heisst, sie ist labil. Also wird sich bei Zusatz von B zu A sogleich i_r ausscheiden, d. h. diejenige isomorphe Mischung, die dem Punkte c entspricht. Weiterer Zusatz von B bringt uns — nach Verschwinden von A — noch o, resp. i_m. Fortgesetzter Zusatz von B ruft jetzt Entstehung von i_n hervor u. s. w. wie oben. Der Unterschied von dem in Fig. 8 betrachteten Fall besteht also darin, dass die eine Grenzmischung i_m sich nicht bis nach a erstreckt, sondern früher aufhört, und zwar in der dritten Grenzmischung i_r. Von der Sublimationskurve ist also das Stück i_m bis i_r stabil. Da ein analoges Verhalten auch bei der Kurve bi_n vorausgesetzt werden darf, so folgt daraus, dass bei ein und derselben Temperatur zwei Salze nicht bloss zwei, sondern unter Umständen drei oder vier ausgezeichnete (Grenz-)Mischungen miteinander einzugehen im stande sind.

Eine andere Art des bilateralen Isomorphismus ist in Fig. 10 verdeutlicht.

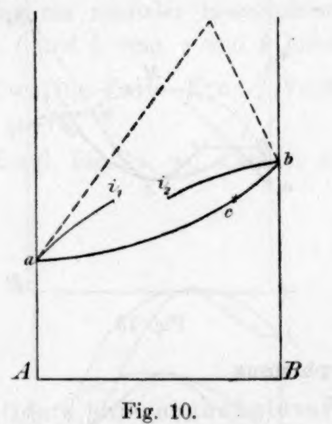


Fig. 10.

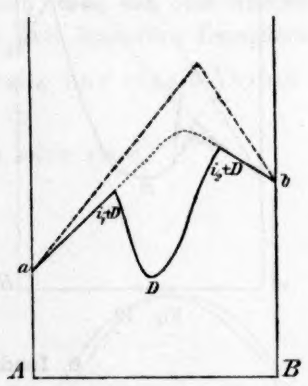


Fig. 11.

ai_1 und i_2b stellen Stücke der Sublimationskurve dar, acb ist die Reifkurve, i_1 und i_2 sind die isomorphen Gemische, c der zu beiden gehörige Dampf. c muss auf gleicher Höhe mit i_1 und i_2 liegen. Er kann nicht in der Mitte zwischen c_1 und c_2 liegen, sonst müsste das Stück cb sich wieder senken. Es bleibt also für c nur die mitgeteilte Lage übrig. Verdampft man aber ein Gemenge von i_1 und i_2, so wird das B-reichere i_2 verschwinden, und i_1 sich bilden[1]).

[1]) Die gleichen Umstände sind bei der Destillation nicht mischbarer Flüssigkeiten zu erwarten. Falls die Destillationskurve kein Maximum (oder

5. Doppelsalz und isomorphe Salze.

Wir nehmen an, dass das Doppelsalz aus gleichen Molen der Einzelsalze besteht. Betrachten wir nun Fig. 11 (Seite 385).

Zunächst tritt ausgehend von a sofort Isomorphismus auf bis zu einer gewissen Grenze i_1. Weiterer Zusatz von B erzeugt das Doppelsalz D, dessen Reifkurve von $i_1 + D$ über D nach $i_2 + D$ verläuft. Dort bildet sich das zweite Maximalgemisch i_2. Wir hätten somit bilateralen Isomorphismus mit einem Doppelsalz in der Mitte.

Fig. 12 veranschaulicht den Fall von unilateralem Isomorphismus mit Doppelsalz in der Mitte und Doppelsalz + Komponente am andern Ende D.

Die Figur bedarf wohl keiner weitern Erklärung. Auf andere noch denkbare Kombinationen sei nicht weiter eingegangen. Überhaupt muss bemerkt werden, dass Doppelsalzbildung bei Isomorphismus selten ist — vielleicht ist noch kein Fall mit Sicherheit bekannt.

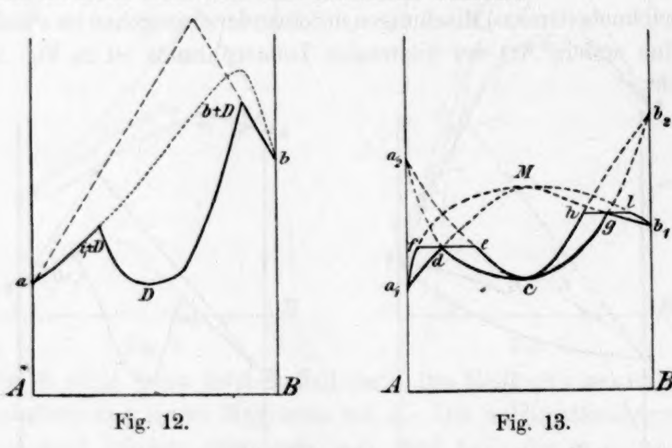


Fig. 12. Fig. 13.

6. Isodimorphismus.

Erster Fall. Die beiden 1-Verbindungen sind stabil, die beiden 2-Verbindungen labil.

Dieser bereits recht komplizierte Fall erfährt in Fig. 13 eine Illustrierung.

Es existieren sowohl von A als von B zwei Modifikationen A_1, A_2 und B_1, B_2. Bei der betrachteten Temperatur sind A_2 und B_2 labil,

---

Minimum) besitzt, so kommt ihr die Form $a i_1 i_2 b$ (Fig. 9) zu. Die Linie acb wird dann zur Taukurve. Bei der Destillation müsste dann die eine Flüssigkeitsschicht i_1 zunehmen, resp. entstehen. Es ist mir nicht bekannt, ob hierüber schon Versuche vorliegen.

also liegen ihre Tensionen a_2, resp. b_2 oberhalb a_1, resp. b_1. A_1 bildet mit B_1, wie auch A_2 mit B_2 eine vollständige isomorphe Reihe. Die Sublimationskurve für A_1B_1 ist dargestellt durch a_1fMlb_1, die entsprechende Reifkurve durch a_1dMgb_1. Die Sublimationskurve für A_2B_2 ist a_2echb_2, die Reifkurve a_2dcgb_2.

Fügt man in a_1 zu A_1 B_1 hinzu, so bildet sich ein isomorphes Gemisch, dessen Reifkurve durch a_1d gekennzeichnet wird. Der Dampf durchläuft also alle Punkte zwischen a_1d, während das feste Gemisch alle Punkte zwischen a_1f zurücklegt. Zusatz von B_2 bewirkt dasselbe. Denn die 2-Verbindung ist bis d, resp. f nirgends stabil, B_2 verwandelt sich also in B_1. In d entsteht auf weitern Zusatz von B_1 — oder B_2 — die zweite isomorphe Mischung, deren Zusammensetzung durch e gegeben ist. Hier koexistieren also ein i_1- und ein i_2-Gemisch, nämlich f und e. Weiterer Zusatz von B bringt uns — nach Verschwinden von i_1 — von e über den ausgezeichneten Punkt c nach einem zweiten Grenzgemisch von 2, nämlich h. Dasselbe koexistiert mit einem i_1-Gemisch, nämlich l u. s. w.

Demnach tritt bei der 1-Verbindung ein bilateraler, bei der 2-Verbindung ein medialer Isomorphismus auf. Von den vier Grenzmischungen f und l, resp. e und k haben je zwei denselben Dampfdruck.

Zweiter Fall. Eine 1-Verbindung und eine 2-Verbindung sind stabil.

Vergl. Fig. 14, wo a_2 tiefer liegen sollte als c.

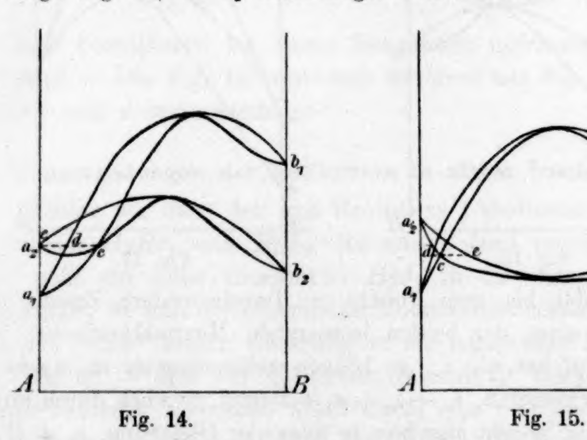


Fig. 14. Fig. 15.

a_1 und b_2 sind die stabilen Verbindungen. Die Figur stellt aber einen unmöglichen Fall dar, den ich nur deshalb aufgenommen habe, weil es mir von Interesse schien, darzutun, wie man bisweilen aus der

Lage der Kurven selbst auf die Unmöglichkeit des vorliegenden Falles schliessen kann.

Die Nichtexistenz dieses Falles ergibt sich aus folgendem: Durch Zusatz von *B* zu a_1 bildet sich schliesslich das isomorphe Gemisch von der Zusammensetzung *d* mit dem Dampf *c*. Nun liegt *d* auf gleicher Höhe mit *e*, also einem 2-Gemisch, dessen Reifkurve von da ab die stabilere wird. Durch weitern Zusatz von *B* sollte man also auf die 2-Gemische anlangen, was nach der Zeichnung unmöglich ist, da vorläufig die 2-Gemische ärmer sind an *b* als die 1-Gemische. Mithin stellt die Zeichnung einen unmöglichen Fall dar.

Fig. 15 dagegen gehört zu den denkbaren Fällen. Bis zum Dampfpunkte *c* existieren isomorphe 1-Gemische mit dem Maximalgemisch *d*. Weiterer Zusatz von *B* bringt uns nach *e*, einem isomorphen 2-Gemisch.

7. Über Umwandlungen beim Isodimorphismus.

Den einfachsten Fall einer solchen Umwandlung repräsentiert Fig. 16. Hier geht die 1-Verbindung in die ganz gleich zusammengesetzte 2-Verbindung über. Hier existiert also ein richtiger Tripelpunkt.

Ein Quadrupelpunkt entsteht im Falle der Fig. 17.

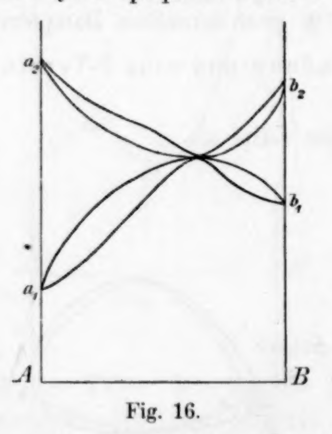


Fig. 16.

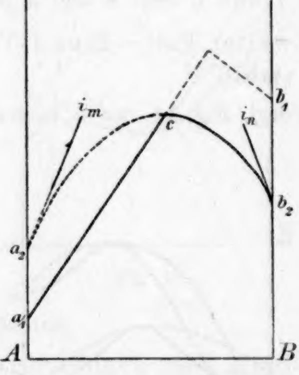


Fig. 17.

a_1 ist stabil bis zum Punkte *c*. Durch weitern Zusatz von *B* bildet sich i_n, eines der beiden isomorphen Maximalgemische. Da *n* denselben Dampf hat wie i_m, so können nebeneinander in einem Quadrupelpunkt koexistieren: $i_m + i_n + a_1 +$ Dampf, gegeben durch Punkt *c*. Die Umwandlung besteht also hier in folgender Gleichung: $a_1 + i_n \rightleftarrows i_m$, wobei auf den Dampf keine Rücksicht genommen wird.

Die Fig. 18 zeigt die Verhältnisse oberhalb und unterhalb der Umwandlungstemperatur.

Im obern Teil der Fig. 18 ist zunächst bis $c\ A_1$ existenzfähig. Durch weitern Zusatz von B bildet sich das isomorphe Gemisch i_r. Es bestehen also bei dieser Temperatur das monovariante System: 1. $A_1 + i_r +$ Dampf c. Bei derselben Temperatur bestehen ferner: 2. $i_m + i_n +$ zugehöriger Dampf d. Auf der andern Seite des Umwandlungspunktes besteht ferner das monovariante System: 3. $A_1 + i_l +$ Dampf c, wie aus der untern Hälfte der Fig. 18 hervorgeht.

Es sei schliesslich noch bemerkt, dass zu dieser Umwandlung nun nicht gerade Isodimorphismus nötig ist. Einfacher Isomorphismus genügt hierzu, wie dies aus Fig. 19 hervorgeht.

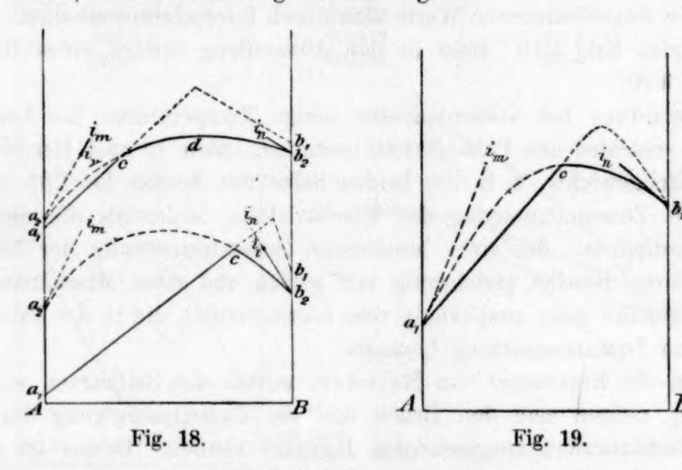


Fig. 18. Fig. 19.

Hier koexistieren bei dieser Temperatur miteinander $A_1 + i_m + i_n$ + Dampf c. Die Fig. 19 ergibt sich übrigens aus Fig. 9, wenn daselbst Punkt e und o zusammenfallen.

8. Anwendungen der Reifkurven in einem bestimmten Fall.

Wählen wir dazu den von Reinders[1]) studierten Fall der Mischungen von $HgBr_2$ und HgJ_2. Reinders fand folgendes: Unterhalb 127° geht das gelbe rhombische HgJ_2 in das rote tetragonale über. Von $HgBr_2$ ist nun die rhombische Modifikation bekannt, dieselbe zeigt auch bis — 83° keinen Übergang in die tetragonale Form. Unterhalb 127° bis 0° — dies war die tiefste untersuchte Temperatur — koexistieren zweierlei isomorphe Mischungen, eine rote und eine gelbe. In beiden befinden sich mehr HgJ_2 als $HgBr_2$. Die Zusammensetzung der Kristalle wird durch die nachfolgende Tabelle ausgedrückt.

[1]) Diese Zeitschr. **32**, 494 (1900).

Tabelle 1.

Temperatur	Molekülprozente $HgBr_2$. Grenze der roten Kristalle	Grenze der gelben Kristalle
127°	0	0
100	(1·5)	5·5
80	(2·6)	9·5
50	4·3	15·5
40	(5·0)	17·5
25	6·2	21·3
0	8·6	33·0

Die eingeklammerten Werte sind durch Interpolation erhalten. Statt der letzten Zahl 33·0, steht in der Abhandlung infolge eines Druckfehlers 83·0.

Reinders hat ausserdem für einige Temperaturen die Löslichkeit in verschiedenen Flüssigkeiten bestimmt, indem er nach Herstellung des Gleichgewichts, z. B. der beiden Salze mit Aceton bei 25°, einerseits die Zusammensetzung der Mischkristalle, anderseits die der Lösung bestimmte. Bei einer bestimmten Zusammensetzung der Lösung koexistierte dieselbe gleichzeitig mit gelben und roten Mischkristallen, welch' letztere dann unabhängig vom Lösungsmittel, die in der Tabelle 1 gegebene Zusammensetzung besassen.

Um die Ergebnisse von Reinders mittels der Reifkurven wiederzugeben, müsste man den Druck und die Zusammensetzung des von den Mischkristallen ausgesendeten Dampfes kennen. Beides ist nicht gegeben. Man kann sich jedoch auf andere Weise helfen: der Dampfdruck ist ja nichts anderes als die Konzentration in vacuo, und demgemäss wird die Konzentration in irgend einem andern Medium im grossen und ganzen mit dem Dampfdruck vergleichbar sein. Demgemäss habe ich aus den Zahlen von Reinders[1]) die molekulare Konzentration der beiden Salze in 100 g-Lösung berechnet.

Folgende Tabelle 2 enthält die Löslichkeit in Aceton bei 25°.

Dazu kommen dann noch die Einzellöslichkeiten der Salze ebenfalls in g-Molen pro 100 g Lösung (loc. cit. Seite 514).

$HgBr_2$	rhombisch	0·0961
HgJ_2	rot — tetraedrisch	0·00436
HgJ_2	gelb — rhombisch	0·00661

Diese Daten sind, wie die von Tabelle 2 (Seite 391), in Fig. 20 eingetragen.

a ist die Löslichkeit von $HgBr_2$, *b* und *c* die des roten, resp. gelben

[1]) Loc. cit. 515, Tab. 6, 6. und 7. Kolumne.

Tabelle 2.

Bodenkörper Mischkristalle	g-Mole HgJ_2 + g-Mole $HgBr_2$ in 100 g Lösung	Verhältnis $HgBr_2 : HgJ_2$ in der Lösung in Mol-% $HgBr_2$
gelb	0·0683	83·5
gelb	0·0890	92·7
gelb	0·0775	86·5
gelb	0·0536	75·9
gelb + rot	0·0303	61·1
rot	0·0287	60·8
gelb + rot	0·0295	59·4
rot	0·0245	57·8
gelb + rot	0·0313	61·7
gelb	0·0492	73·0
gelb	0·0372	65·6
gelb	0·0336	62·4

Fig. 20.

Fig. 21.

Jodids. Von *a* läuft die gelbe Reifkurve — oder wenigstens ihr Analogon — nach *c*. Die eingetragenen Punkte sind die von **Reinders** bestimmten Werte. Beim Punkte *d* schneidet die gelbe Reifkurve die rote, welch' letztere, von *b* kommend, sich über *d* bis zum hypothetischen Punkte *e* der nicht realisierbaren Löslichkeit des tetragonalen $HgBr_2$ erstreckt. Wie man sieht, ist links von *d ad* stabil, rechts dagegen bloss *bd*, während *d* der Punkt ist, in dem rote neben gelben Mischkristallen koexistieren. Durch die von **Reinders** ebenfalls ermittelten (siehe Tabelle Seite 390) Zusammensetzungen der Grenzmischkristalle bei 25° ist es möglich, auch die beiden Sublimationskurven einzutragen. Die gelbe verläuft von *a* über *g* nach *c*, die rote von *e* über *f* nach *b*.

Es ist anzunehmen, dass bei Abwesenheit eines jeden Lösungsmittels, also beim Dampf, die Form der Reifkurven nicht wesentlich ge-

ändert werden wird. Namentlich wird dann nicht etwa ein Maximum oder Minimum auftreten. Denn ein solches müsste auch wohl bei einem jeden Lösungsmittel auftreten, nur dass die gelöste Molekülsumme eine verschiedene wäre. Demgemäss ist in Fig. 21 die voraussichtliche Lage der Reif- und Sublimationskurven in dem von Reinders untersuchten Falle wiedergegeben worden. Fig. 21 ist mit Fig. 20 identisch.

Durch Zusatz (bei 25°) von HgJ_2 zu $HgBr_2$ entstehen gelbe Mischkristalle, deren Zusammensetzung durch die Kurve *ag* bestimmt wird. Der Zusammensetzung in *g* (21·3 Molprozent $HgBr_2$) entspricht der Dampf *d*. Durch weitern Zusatz von HgJ_2 bilden sich jetzt die roten Grenzmischkristalle von der Zusammensetzung *f* (6·2 Molprozent $HgBr_2$). Nach vollständiger Aufzehrung der gelben Mischkristalle schlägt nunmehr die Reifkurve den Weg *db* ein, während die dazugehörigen roten Mischkristalle auf der Kurve *fb* liegen. Man erkennt ohne weiteres, dass die Fig. 21 ganz analog ist der Fig. 15, Seite 387, nur mit dem Unterschiede, dass hier die Reifkurven keine ausgezeichneten Punkte besitzen.

Bei steigender Temperatur nähern sich die beiden Punkte *b* und *c*, um sich bei 127° zu schneiden. Oberhalb 127° sind nur die gelben Mischkristalle stabil.

9. Schmelzerscheinungen.

Auch bei den Verflüssigungen können die Reifkurven zur graphischen Erläuterung der betreffenden Vorgänge herangezogen werden.

Um bei der Arbeit von Reinders zu bleiben, schmilzt das HgJ_2 bei 255·4°, das $HgBr_2$ bei 236·5°, während ihr eutektischer Minimumpunkt bei 216·1° liegt. Da nun beim eutektischen Punkt der Dampf über fest mit dem Dampf über flüssig identisch wird, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass bei demselben die Verhältnisse durch folgende Figur wiedergegeben werden (Fig. 22).

a und *b* sind die Dampfdrucke des festen, resp. flüssigen $HgBr_2$, *c* und *d* die entsprechenden Dampfdrucke von HgJ_2. Die untere Kurve *ac* ist die Reifkurve der Mischkristalle, die obere die dazugehörige Sublimationskurve. Die untere Kurve *bd* ist die Taukurve, die obere die Kurve der dazugehörigen Flüssigkeitsgemische. Die Taukurve ist durchweg labil, abgesehen vom Punkte *e*, dem eutektischen Punkte.

Dagegen erscheint es undenkbar, dass die Schmelzerscheinung durch eine Figur wie 23 dargestellt wird.

Die Reifkurve *aec* und die Taukurve *bed* berühren sich im Punkte *e*; die Sublimations- und die Destillationskurve im Punkte *g*.

Bei Volumänderung müsste sich also entweder $g_{flüssig}$ oder g_{fest} ändern, was unmöglich ist.

Bei Temperaturen oberhalb 216·1° sinkt in Fig. 22 in leicht ersichtlicher Weise die Taukurve immer tiefer unter die Sublimationskurve, d. h. es ist ein stets grösser werdendes Gebiet flüssiger Gemische vorhanden. Schliesslich erreicht Punkt *a* Punkt *b*, das $HgBr_2$ schmilzt, isomorphe Gemische sind nur noch auf der Jodseite vorhanden. Bei 255·4° endlich berühren sich *c* und *d*, von da ab liegt die Taukurve ganz unter der Reifkurve.

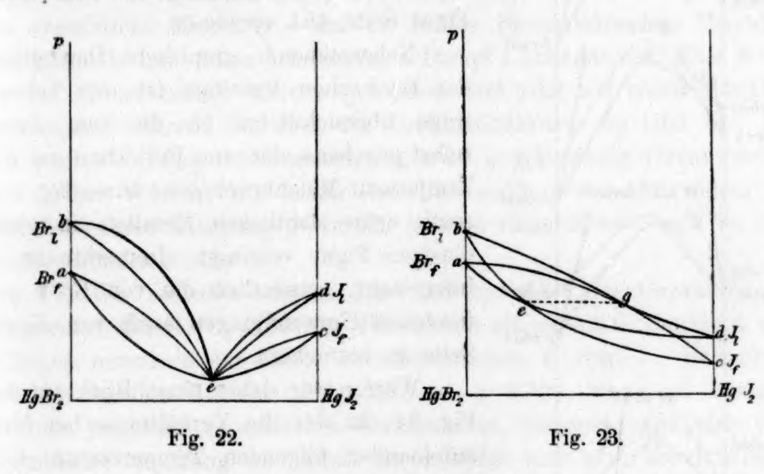


Fig. 22. Fig. 23.

10. Weitere Anwendungen.

Van Eyk[1]) hat die Beziehungen zwischen $TlNO_3$ und KNO_3 näher studiert. Beide Nitrate treten in je einer rhomboedrischen und rhombischen Modifikation auf. Letztere ist die bei tiefen Temperaturen stabile.

Die Umwandlungstemperatur der rhomboedrischen $TlNO_3$-Modifikation in die rhombische liegt bei 144·3°, während bei KNO_3 die betreffende Temperatur 129·5° ist. Vom eutektischen Punkte 182° tritt bei der rhomboedrischen Modifikation ein bilateraler Isomorphismus auf. Das $TlNO_3$-reichere Konglomerat existiert jedoch bloss bis 133°. Hier tritt eine Umwandlungstemperatur auf, indem dieses $TlNO_3$-reichere rhomboedrische Gemisch sich umwandelt in das KNO_3-reichere, ebenfalls rhomboedrische Gemisch und in ein noch mehr $TlNO_3$ enthaltendes rhombisches Gemisch. Dieses letztere hat sich bei 144·3°, dem Umwandlungspunkte von $TlNO_3$, zu bilden begonnen. Das unterhalb

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 429 (1899).

133° noch zurückgebliebene rhomboedrische Gemisch. koexistiert mit dem erwähnten rhombischen Gemisch weiter bis 108·5°, wo eine zweite Umwandlung vor sich geht. Hier verschwindet nämlich das rhomboedrische Konglomerat unter Bildung zweier rhombischer Gemische, von denen das eine, das $TlNO_3$-reichere, schon früher bestand, während das andere, KNO_3-reichere, von 129·5°, der Umwandlungstemperatur von KNO_3, zu existieren beginnt. Im übrigen sei auf die Eyksche Arbeit, namentlich auf dessen Figur Seite 454 verwiesen.

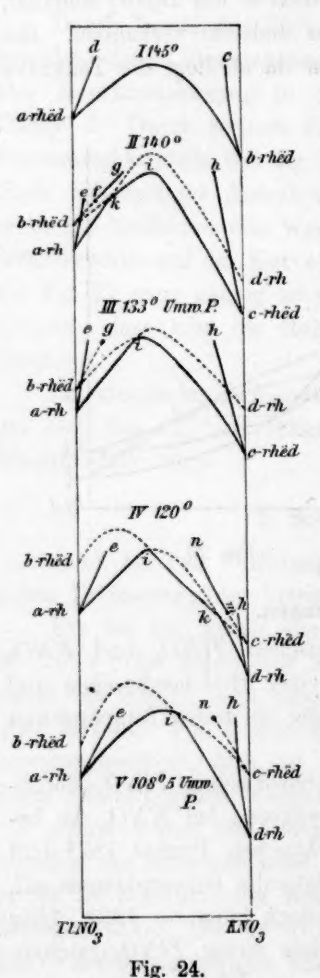


Fig. 24.

Nebenstehende graphische Darstellung der Eykschen Resultate ist nun keineswegs übersichtlicher als die vom Autor selbst gegebene, der eine Projektion auf die Temperatur-Molenbruchebene anwendet, und somit seine sämtlichen Resultate in einer einzigen Figur vereinigt. Immerhin ist es interessant, namentlich die von Eyk gefundenen Umwandlungen auch von dieser Seite zu betrachten.

Werfen wir daher einen Blick auf die Fig. 24, in der die Verhältnisse bei fünf aufeinander folgenden Temperaturen dargestellt sind.

I. Oberhalb der Umwandlungstemperatur des reinen $TlNO_3$ 144·3° besteht ein bilateraler Isomorphismus der rhomboedrischen Modifikation.

II. $TlNO_3$-rhombisch und KNO_3-rhomboedrisch sind stabil. Auf der KNO_3-Seite existiert nur die rhomboedrische Mischung *ch*, während auf der $TlNO_3$-Seite bereits ein rhombisches Stück stabil ist, *ae*. Die rhomboedrische Mischung auf dieser Seite ist kleiner geworden und wird durch das Stück *fg* repräsentiert. Verfolgen wir auch die möglichen Koexistenzen. Durch Zusatz von KNO_3 zu *a* bildet sich ein rhombisches Gemisch *ae*, während die Reifkurve den Weg *ak* einschlägt. In *k* angelangt, betreten wir den Lauf der von da ab stabilern, weil niedrigern, rhomboedrischen Reifkurve *kic*. Die rhombische Grenz-

mischung *e* verwandelt sich — durch Zugabe von KNO_3 — sukzessive in das rhomboedrische Gemisch *f*. Hier koexistieren also ein rhombisches und ein rhomboedrisches Gemisch *e* und *f*. Weiterer Zusatz von KNO_3 bringt Punkt *f* nach *g*, während der zugehörige Punkt der Reifkurve nach dem Maximum *i* gelangt. Dort entsteht ein zweites rhomboedrisches Gemisch *h*, es findet hier also eine zweite Koexistenz, diesmal der beiden rhomboedrischen Grenzmischungen *g* und *h* statt.

III. Hier liegt — bei 133° — eine Umwandlung vor. In der Figur tritt das darin zu Tage, dass drei stabile feste Phasen, nämlich die rhombische Mischung *e* und die beiden rhomboedrischen Mischungen *g* und *h*, mit einem gemeinsamen Dampf *i* koexistieren. Das Stück *fg* bei II ist immer kleiner geworden und jetzt auf einen Punkt *g* beschränkt, während der Rest der Sublimationskurve *bg* labil ist. Bei der nächsten Temperaturerniedrigung wird *g* vollständig verschwinden, mit andern Worten, wir haben eine Umwandlung vor uns, indem die rhomboedrische Mischung *g* zerfällt in eine rhombische *e* und in eine zweite rhomboedrische *h*.

IV. Wir befinden uns bei 120° also unterhalb der Umwandlungstemperatur des KNO_3 (129·5°). Die beiden rhombischen Punkte *a* und *d* liegen unterhalb der beiden rhomboedrischen *b*, resp. *c*. Betrachten wir die stabilen Kurven. Setzt man zu *a* KNO_3 hinzu, so bewegen wir uns längs der rhombischen Reifkurve *ai*, währenddessen sich eine rhombische Mischung *ae* bildet. In *e* bildet sich eine koexistierende rhomboedrische Mischung *n*. Weiter betritt man in *i* die rhomboedrische Reifkurve *ik*. Währenddessen existiert nur die rhomboedrische Mischung *nm*. In *m* angelangt, koexistiert mit diesem Punkt die KNO_3-reichere rhombische Mischung *h*. Von da ab ist wieder die rhombische Reifkurve *kd* die stabile.

V. Bei 108·5° tritt die zweite der von Eyk gefundenen Umwandlungen auf. Die rhombische und rhomboedrische Reifkurve berühren sich in einem Punkte *i*. Dieser Berührung entspricht ein stabiler Punkt *n* der rhomboedrischen Mischung. Bei der nächsten Temperaturerniedrigung wird er vollständig in die mit ihm auf gleicher Höhe liegenden rhombischen Grenzmischungen *e* und *h* zerfallen.

Es fragt sich noch, ob es nicht möglich wäre, dass sich die Maximapunkte der beiden Reifkurven gelegentlich berührten. Dies ist aber nach der Phasenregel unmöglich, weil dann vier feste Phasen neben Dampf koexistieren würden[1]).

[1]) Man vergleiche die analoge Bemerkung bei Bakhuis Roozeboom, Diese Zeitschr. **30**, 423 (1899).

Von Interesse ist die Tatsache, dass es bei Anwendung von Minimumpunkten — statt der hier gebrauchten Maximumpunkte — unmöglich wird, die Eykschen Resultate darzustellen. Soweit ich übersehen kann, ist dies auch bei einer additiven Form der Reifkurve nicht durchzuführen. Dadurch wird es aber sehr wahrscheinlich, dass die Fig. 24 die tatsächlich obwaltenden Verhältnisse ziemlich richtig wiederspiegelt.

11. Gesättigte Lösungen.

Auch in diesem Falle eignen sich die Reifkurven zur Illustrierung der Verhältnisse.

In Fig. 25 ist *a* der Dampfdruck des Salzes, sagen wir *KCl*, *b* der des Wassers und *e* der des hier labilen Eises. Die KCl-H_2O-Reifkurve verläuft von *a* über *c*, wo *KCl* neben Eis existiert, nach *e*. Der Punkt *c* liegt in Wirklichkeit natürlich noch viel näher an der H_2O-Achse als in der Zeichnung angenommen. Die KCl-H_2O-Reifkurve ist jedoch bloss bis zum Punkte *d* stabil. Hier bildet sich gesättigte Lösung, und erst, wenn das ganze feste Salz verschwunden ist, bewegt man sich auf der Taukurve *db* bis nach *b*, dem Dampfdruck des reinen Wassers. Zu diesem Stück der Taukurve gehört das Stück der Siedekurve *bh*. *h*, mit *d* auf der gleichen Höhe liegend, stellt die Zusammensetzung der gesättigten Lösung dar. Die Punkte *d* und *h* vereinigen sich schliesslich nochmals in *g*, das den Dampfdruck des geschmolzenen *KCl* bei dieser Temperatur darstellt.

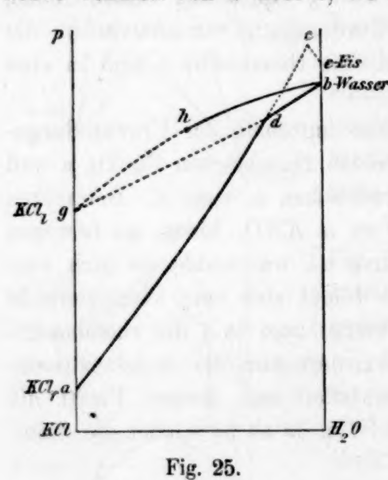


Fig. 25.

Das letzte Diagramm (Fig. 25) kann auch dazu dienen, die Hydrate einer Betrachtung zu unterziehen. Dieselben erscheinen dann als Doppelsalze. Für solche ist oben (Seite 381) Fig. 5 abgeleitet worden, da mit Rücksicht auf die überaus geringe Salzmenge, die sich in dem Dampfraum über den (gewöhnlichen) Hydraten befindet, diese Doppelsalze stets innerhalb des Umwandlungsintervalls liegen. Durch Kombination der Fig. 5 und Fig. 25 erhält man dann in leicht ersichtlicher Weise die Reifkurven der Hydrate nebst den dazu gehörigen Taukurven.

12. Räumliche Modelle (Stereogramme).

Zum Schluss wollen wir noch ganz kurz einige räumliche Modelle besprechen, die sich an die Reifkurven anschliessen.

Handelt es sich nicht um zwei, sondern um drei Stoffe, beispielsweise um zwei Salze und Wasser, so wird man zweckmässig das Gibbssche Dreieck gebrauchen und senkrecht darauf die Drucke auftragen. Man wird so eine Reiffläche erhalten, resp. bei den flüssigen Gebilden eine Taufläche. Im Falle dreier flüssiger Stoffe ist diese Darstellung schon häufig zur Anwendung gekommen, so bei Ostwald und Schreinemakers[1]).

Beschränkt man sich auf zwei Stoffe und nimmt als dritte Achse die Temperatur hinzu, so erhält man ein räumliches Gebilde, das uns den besten Einblick in das Gesamtverhalten zweier Stoffe gewährt.

Ein solches Stereogramm ist jüngst in Kürze von Bakhuis Roozeboom beschrieben worden[2]). Dieses Raummodell gestattet drei Projektionen: die *p-t-*, die *t*-Molenbruch- und die *p*-Molenbruchprojektion. Alle Forscher, die sich mit binären Systemen beschäftigten, haben schliesslich die eine oder die andere dieser drei Projektionen gebraucht, und von diesem Standpunkt aus erscheint ein geradezu enormes Konstantenmaterial, das anscheinend disparatester Natur ist, doch nur auf ein Ziel gerichtet: auf den Ausbau der *t-p*-Molenbruchmodelle. Die Destillation zweier Flüssigkeiten, die Dissociationen, die Hydrate und Kryohydrate, die unzähligen Löslichkeits-[3]) und Dampfspannungsbestimmungen, die kritischen Erscheinungen bei Gemengen, der Isomorphismus, z. T. auch die Lehre von den Doppelsalzen und Racematen, die eutektischen Schmelzpunkte und die binären Legierungen, sie sind alle miteinander gleichsam Erkenntnisse derselben Ordnung, indem sie, eine jede für sich, eine mehr oder minder genaue Kenntnis einer der Projektion irgend eines solchen 2-Stoffmodells vermittelten. Die Koordinierung scheinbar heterogener Arbeiten ist ein gerade der Phasenlehre eigentümlicher Zug, aber kein Beispiel dürfte dafür frappanter sein, als die aufgezählten Ergebnisse, die, einer ganzen Schar von Forschern des neunzehnten Jahrhunderts entstammend, sich nunmehr insgesamt als Teilresultate eines grossen stereographischen Problems herausstellen.

---

[1]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch II², 989 ff. (1896—1902).

[2]) Versl. Konikl. Akad. Amsterdam, Sitzung vom 27. September 1902.

[3]) Selbstverständlich können Löslichkeiten auch durch das Temperatur-Molenbruchdiagramm wiedergegeben werden.

Zusammenfassung.

Die Reifkurven stellen den Druck und die Zusammensetzung des Dampfes von zwei festen Stoffen dar. In der vorliegenden Mitteilung werden einige Haupttypen behandelt, und zwar werden betrachtet die Reifkurven zweier Stoffe, die entweder unverbunden bleiben oder miteinander Doppelsalze, isomorphe oder isodimorphe Gemische bilden oder endlich partielle Schmelzungen erleiden. Aus den Arbeiten von Reinders und van Eyk werden Beispiele entlehnt, die einige der besprochenen Typen illustrieren.

Es wird darauf hingewiesen, dass diese Studie gleich zahllosen andern Abhandlungen aus der Gleichgewichtslehre sich mit einer der drei Projektionen eines Temperatur-Druck-Molenbruchgebildes beschäftigt.

Da die niedriger liegende Reifkurve stets dem stabilen Systeme angehört, so gilt noch folgender Satz:

Von zwei Systemen, die aus denselben Stoffen bestehen, und die bei einer Temperatur Dämpfe von gleicher Zusammensetzung aber verschiedenem Drucke besitzen, ist das System mit dem kleinern Dampfdruck das stabilere.

Berlin-Wilmersdorf, August 1903.

Über Druck und Zusammensetzung der Dämpfe von Lösungen in wässrigem Äthylalkohol.

Von

Iw. Kablukow, A. Solomonow und A. Galine.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Die Frage über den Druck und die Zusammensetzung der Dämpfe von Lösungen in zusammengesetzten Lösungsmitteln hat der eine von uns schon im Jahre 1891 aufgestellt[1]). In der Abhandlung von Iw. Kablukow wurde gezeigt, dass die gesamte Dampfspannung des zusammengesetzten Lösungsmittels nach der Lösung je eines Körpers zuweilen nicht abnimmt, vielmehr noch wachsen kann. Die folgenden Überlegungen, die damals von Iw. Kablukow ausgesprochen sind, wollen wir hier anführen.

Die Dampfspannung der Lösungen kann als ein Mass der Verwandtschaftsgrössen zwischen den gelösten Körpern und einem Lösungsmittel benutzt werden, wie es schon von vielen Forschern gezeigt worden ist.

Die Dampfdruckerniedrigung von Salzlösungen ist durch eine Verwandtschaft oder Anziehung des aufgelösten Körpers zum Lösungsmittel bedingt; dasselbe kann man auch von den Lösungen von Äthylalkohol in Wasser sagen. Im Falle des wässrigen Alkohols können wir uns vorstellen, dass die Moleküle von Alkohol und Wasser, indem sie sich miteinander vereinigen, ziemlich komplexe Gruppen bilden, die sich im Dissociationszustande befinden.

Die Bildung von solchen komplexen Gruppen soll eine Erniedrigung des Dampfdruckes der Lösung hervorrufen. Wenn wir daher in wässrigem Alkohol irgend ein Salz, z. B. $NaCl$ lösen, so werden bei der Lösung auch die Moleküle des Salzes solche in Dissociationszustand befindlichen komplexen Gruppen bilden; demzufolge kann zwischen den Molekülen des Alkohols und denen des Salzes eine Art Wettkampf um den Besitz von Wassermolekülen stattfinden. Als Resultat dieses Wettkampfes wird die eine oder die andere Verteilung von Wasser-

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **23**, 388—391.

molekülen zwischen dem Salze und Alkohol stattfinden, d. h. die Bildung der einen oder der andern komplexen Gruppe erfolgen.

Diese Verteilung muss einen Einfluss auf die Änderungsgrösse der Dampfspannung der Lösung ausüben.

In der Tat erniedrigen die Moleküle des Salzes, indem sie sich mit Wasser vereinigen, den Dampfdruck der Lösung, und anderseits verdrängen sie die Moleküle des Alkohols aus den komplexen Gruppen (Hydraten). Als eine Folge dieser Verdrängung wird eine Vergrösserung des Dampfdruckes der Lösung stattfinden.

Zur Erläuterung denken wir, dass wir unter der Glocke der Luftpumpe ein Gefäss mit wässrigem Alkohol haben. Nachdem wir die Luft ausgepumpt haben, bildet sich im Glockenraume eine Atmosphäre, die aus einem Gemisch von Wasser- und Alkoholdampf besteht.

Bezeichnen wir durch **X** die Zahl der Moleküle des dampfförmigen Wassers, mit Y die des Alkohols (in Dampfform), welche sich in der Volumeinheit befindet. Lösen wir jetzt in dem Alkohol eine gewisse Menge des Salzes, so wird das Gleichgewicht zwischen den Molekülen des Alkohols und Wassers, welche die „Atmosphäre" bilden, sofort gestört, und zwar die Moleküle des Salzes werden die Wassermoleküle zu sich ziehen, und demgemäss wird x um einen gewissen Wert z abnehmen, und im Resultate wird eine Erniedrigung des Dampfdruckes der Lösung stattfinden; anderseits, wenn die Moleküle des Salzes sich mit Wassermolekülen vereinigen, werden sie aus komplexen Gruppen Alkohol-Wasser die Alkoholmoleküle ausdrängen; infolgedessen wird der Dampfdruck der Lösung zunehmen, und im Dampfe die Zahl der Alkoholmoleküle sich vermehren. Bezeichnen wir durch z_1 die Zahl der Alkoholmoleküle, welche der Atmosphäre nach Auflösung des Salzes hinzugefügt wurden, so kann demgemäss die gesamte Vermehrung der Anzahl der Moleküle (des Alkohols und des Wassers) in der Atmosphäre durch $z_1 - z$ ausgedrückt werden. Die Grössen z_1 und z hängen, wie ersichtlich, 1. von der Konzentration des wässrigen Alkohols, 2., wenn die Konzentration des Alkohols dieselbe bleibt, von der Menge des in Lösung befindlichen Salzes ab: „Wenn wir die Menge des Salzes verändern, so werden sich z_1 wie auch z verändern."

Zur Prüfung dieser Erläuterungen wurden schon in der oben citierten Arbeit einige vorläufige Versuche ausgeführt, die sie vollkommen bestätigten.

Im Jahre 1900 ist im „Journal der Russisch. physik.-chem. Gesellschaft"[1]) eine Abhandlung von Wrewsky erschienen, welche den Dampf-

[1]) Siehe Ref. in Diese Zeitschr. **39**, 253 (1902).

druck der Salzlösungen in Wasser-Methylalkohol (23% Methylalkohol) behandelte. Die Untersuchung von Wrewsky hat im allgemeinen die Auseinandersetzungen von Iw. Kablukow bestätigt.

Im Jahre 1900 wurde von uns die Untersuchung dieser Frage wieder aufgenommen, wobei wir den Zweck hatten, die Veränderungen von Druck und Zusammensetzung des Dampfes von Salzlösungen in Wasser-Äthylalkohol in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration des Alkohols, als auch des Salzes, zu erforschen.

Die Untersuchung wird noch fortgesetzt, aber schon jetzt mögen einige Resultate, die nicht ohne Interesse sind, mitgeteilt werden.

Die Untersuchungsmethoden.

Zur Bestimmung des Druckes und der Zusammensetzung des Dampfes ist von uns die dynamische Methode vorgezogen, d. h., wir beobachteten den Druck, unter welchem die Flüssigkeit bei gegebener Temperatur siedet.

Die Versuche wurden anfänglich mit dem Apparate von Zawidzki ausgeführt, wie er von ihm in dieser Zeitschr. **35**, 134 (1900) beschrieben ist. Nachdem aber schon eine Reihe von Versuchen mit dem Apparat von Zawidzki ausgeführt waren, fanden wir es für besser, uns zwei verschiedener Apparate zur Bestimmung des Dampfdruckes und der Zusammensetzung des Dampfes zu bedienen.

1. Die Bestimmung des Dampfdruckes der Lösungen wurde im Kolben, welcher in Fig. 1 abgebildet ist, ausgeführt. In den Hals *A* des Kolbens wurde ein Reagenscylinder *B* eingeschmolzen. Der Reagenscylinder *B* ist mit Quecksilber, worin das Thermometer eingetaucht ist, angefüllt. Das Leitrohr *C* vereinigt den Kolbenhals mit der Öffnung *D*, an welche ein Rückflusskühler angeschlossen ist. Das obere Ende des Kühlers wurde durch einen Gummischlauch mit einem grossen Ballon und dem andern Teile des Apparates verbunden, wie es von Zawidzki beschrieben ist. Die Flüssigkeit fliesst aus dem Kühler in den Kolben durch das Rohr *E* zurück, so dass sie auf diese Weise die Kolbenwände und demgemäss auch den Dampf nicht kühlt. Mit diesem Apparat sind die Dampfdruckbestimmungen für alle untersuchten Lösungen ausgeführt; der Kolben befand sich im Wasserbade, dessen Temperatur im Laufe des ganzen Versuches konstant gehalten wurde.

Für jede Lösung wurden mehrere Versuche angestellt. Die einzelnen Resultate unterschieden sich grösstenteils um 0·1—0·2 mm.

Zur Darstellung der Lösungen wurde destilliertes Wasser verwandt, welches noch durch Ausfrieren gereinigt war. Beim Verdampfen von

100 ccm dieses Wassers und nachherigem Glühen verblieben nur Spuren von Trockenrückständen. Auch andere Flüssigkeiten, deren wir uns bedienten, wurden in ausgekochten Gefässen aufbewahrt. Der benutzte Alkohol wurde von Kahlbaum bezogen. Die Stärke des Alkohols wurde mittels des Pyknometers nach Tabellen von Mendelejew bestimmt. Die Salze $NaCl$ und KCl wurden durch Fällung mit gasförmigem HCl aus ihren wässrigen Lösungen erhalten und durch nachträgliches Glühen gereinigt. $NaBr$, KBr, NaJ und KJ wurden bis zum konstanten Gewichte getrocknet.

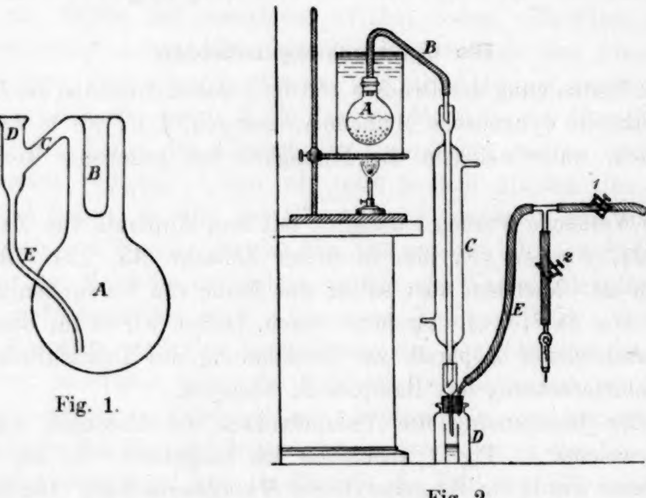


Fig. 1. Fig. 2.

2. Zur Bestimmung der Zusammensetzung des Dampfes von Lösungen wurden letztere im Apparate, der in Fig. 2 abgebildet ist, destilliert. Im Kolben A mit kurzem Halse wurde ein Liter der Lösung eingegossen. Auf dem Boden des Kolbens befanden sich Glasperlen in genügend grosser Menge, um das Überhitzen zu beseitigen.

Im Kolben A wurde mittels Gummipfropfen das gebogene Rohr B eingestellt. Der Kolben wurde in das Bad, welches bis zum Rande mit Wasser eingefüllt war, eingetaucht, so dass das Wasser den ganzen Kolben überdeckte.

Das Rohr B, dessen über dem Wasser befindlicher Teil vor Abkühlung durch einen Gummischlauch geschützt war, wurde mit dem obern Ende des Kühlers verbunden. Das untere Ende des Kühlers wurde mit einem Vorstoss vereinigt, welcher mittels eines Pfropfens in den weiten Hals der Flasche eingestellt war. In der Flasche, unter

Tabelle 1.

I	II	III	IV
Substanz	p	Δp	$\Delta p/n$
In 10·06 %igem Äthylalkohol.			
10·06 %iger Alkohol	112·2	—	—
0·1-norm. $NaCl$	113·0	0·8	8·0
0·2 „	113·7	1·5	7·5
0·5 „	115·8	3·6	7·2
1·0 „	120·4	8·2	8·2
2·0 „	128·4	16·2	8·1
3·0 „	140·6	28·4	9·5
		Mittel	8·1
10·06 %iger Alkohol	112·2	—	—
0·1-norm. KCl	113·2	1·0	10·0
0·2 „	113·9	1·7	8·5
0·5 „	116·3	4·1	8·1
1·0 „	119·8	7·6	7·6
2·0 „	128·0	15·8	7·9
3·0 „	139·8	27·6	9·2
		Mittel	8·3
In 17·66 %igem Äthylalkohol.			
17·66 %iger Alkohol	130·7	—	—
0·1-norm. $NaCl$	131·5	0·8	8·0
0·2 „	132·8	2·1	10·0
0·5 „	136·6	5·9	11·8
1·0 „	142·6	11·9	11·9
1·5 „	149·0	18·3	12·2
2·0 „	155·3	24·6	12·3
		Mittel	11·0
17·66 %iger Alkohol	130·7	—	—
0·1-norm. $NaBr$	141·0	10·3	10·3
2·0 „	150·0	19·3	9·7
4·0 „	170·7	40·0	10·0
		Mittel	10·0
17·66 %iger Alkohol	130·7	—	—
1-norm. $C_6H_{12}O_6$ (Traubenzucker)	135·7	5·0	5·0
0·5-norm. $C_6H_{12}O_6$	133·1	2·4	4·8
2·0 „	141·6	10·9	5·4
		Mittel	5·1
17·66 %iger Alkohol	130·7	—	—
0·1-norm. KCl	131·5	0·8	8·0
0·2 „	132·8	2·1	10·0
0·5 „	136·7	6·0	12·0
1·0 „	142·4	11·7	11·7
2·0 „	155·0	24·3	12·1
		Mittel	10·8
17·66 %iger Alkohol	130·7	—	—
1-norm. KBr	140·4	9·7	9·7
1·5 „	145·3	14·6	9·7
3 „	160·8	30·6	10·8
		Mittel	9·8

I	II	III	IV
Substanz	p	Δp	$\Delta p/n$
17·66 %iger Alkohol	130·7	—	—
1-norm. $C_4H_6O_6$ (Weinsäure)	131·2	0·5	0·5
In 23·35 %igem Äthylalkohol.			
23·35 %iger Alkohol	140·0	—	—
0·05-norm. $NaCl$	140·7	0·7	14·0
0·1 „	141·4	1·4	14·0
0·2 „	142·6	2·6	13·0
0·5 „	147·2	7·2	14·4
1·0 „	154·3	14·3	14·3
1·5 „	159·4	19·4	13·0
		Mittel	13·8
0·5-norm. NaJ	143·5	3·5	7·0
1·0 „	146·5	6·5	6·5
2·0 „	153·1	13·1	6·6
4·0 „	166·7	26·7	6·7
		Mittel	6·7
23·35 %iger Alkohol	140·0	—	—
0·1-norm. KCl	141·5	1·5	15·0
0·3 „	143·9	3·9	13·0
0·5 „	146·8	6·8	13·6
1·0 „	152·9	12·9	12·9
1·5 „	158·8	18·8	12·5
		Mittel	13·4
In 30·1 %igem Äthylalkohol.			
30·1 %iger Alkohol	152·8	—	—
0·2-norm. $NaCl$	155·5	2·7	13·5
0·5 „	159·6	6·8	13·6
1·0 „	165·0	12·2	12·2
		Mittel	13·1
1·5-n. Traubenzuck.	162·2	9·4	6·3
0·75 „	157·5	4·7	6·3
0·5 „	155·6	2·8	5·5
		Mittel	6·0
1-norm. KJ	159·6	6·8	6·8
2 „	166·4	13·6	6·8
3 „	173·3	20·5	6·8
		Mittel	6·8
In 46 %igem Äthylalkohol.			
46·0 %iger Alkohol	168·1	—	—
0·2-norm. $NaCl$	170·5	2·4	12·0
0·5 „	173·9	5·8	11·6
1·0 „	178·4	10·3	10·3
		Mittel	11·3
0·5-norm. KJ	171·4	3·3	6·6
1·0 „	175·9	7·8	7·8
2·0 „	181·2	13·1	6·5
		Mittel	6·9

I	II	III	IV	I	II	III	IV
Substanz	p	Δp	$\Delta p/n$	Substanz	p	Δp	$\Delta p/n$
0·5-n. Traubenzuck.	171·1	3·0	6·0	0·5-norm. *NaJ*	171·3	3·2	6·4
1·0 „	174·2	6·1	6·1	1·0 „	174·4	6·3	6·3
		Mittel	6·0			Mittel	6·4
0·2-norm. *KCl*	170·6	2·5	12·5	0·5-norm. $HgCl_2$	164·6	—3·5	—7·0
0·5 „	173·8	5·7	11·4	1·0 „	159·8	—8·3	—8·3
		Mittel	11·9			Mittel	—7·7

dem Ende des Vorstosses, befand sich eine Vorlage, in welcher bei der Destillation sich etwa 10 ccm ansammelten. Die Flasche konnte man mittels des Rohres *E* mit einem luftverdünnten Raume in Verbindung setzen, wozu man den Quetschhahn 2 schliessen und den Quetschhahn 1 öffnen musste.

In der Mehrzahl der Versuche wurde die Destillation bei 47·5° ausgeführt.

Die Resultate der Versuche.

Die Ergebnisse der Versuche sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. In der Kolumne I der Tabelle 1 ist die Zusammensetzung und Konzentration der Lösung angegeben, in der Kolumne II der Dampfdruck bei 47·5°, in Millimetern die Quecksilbersäule, unter III Δp, d. h., die Differenz zwischen dem Dampfdruck der Salzlösung und dem des reinen Lösungsmittels, unter IV $\Delta p/n$ (wo n die Grammmoleküle des Salzes in einem Liter der Lösung ausdrückt), d. h. die molekulare Vergrösserung des Dampfdruckes der Lösungen (mit andern Worten die Vergrösserung, welche zufolge des Auflösens von einem Grammmolekül in einem Liter von wässrigem Alkohol entstand).

Die Tabelle 2 zeigt die Zusammensetzung der Dämpfe von Lösungen: unter I sind die in wässrigem Alkohol aufgelösten Substanzen angegeben; unter II die Konzentration (n) in Grammmolekülen auf ein Liter; unter IIIa der Prozentgehalt an Alkoholmolekülen in Dampfform (unter IIIb befinden sich die Zahlen, die den Prozentgehalt des Alkohols nach Gewicht geben; unter IV die Vergrösserung in Prozenten des Gehaltes von Alkoholmolekülen in Dampfform, welche nach Auflösen eines festen Körpers entsteht Δpr; unter V die Vergrösserung des Prozentgehaltes von Alkoholmolekülen, die von einem Grammmolekül des aufgelösten Körpers verursacht wird ($\Delta pr/n$).

Wie die Tabelle 1 zeigt, hängt die Vergrösserung des Dampfdruckes von Lösungen in Wasser-Alkohol sowohl von der Konzentration der Lösungen, als auch von der Natur des aufgelösten Körpers ab:

1. Die Vergrösserung des Dampfdruckes von Lösungen eines und desselben Salzes ist ungefähr der Konzentration des Salzes in Lösung proportional.

2. Der Einfluss, welchen der aufgelöste Körper auf die Grösse des Dampfdruckes ausübt, steht in Zusammenhang mit dessen relativer Löslichkeit in beiden Bestandteilen des Lösungsmittels: Natriumchlorid,

Tabelle 2.

I	II	III		IV	V	VI
Substanz	*n*	*a*	*b*	*Δpr*	*Δpr/n*	Mittel
10·06 %iger Äthylalkohol (nach Gewicht). Zusammensetzung der Dämpfe: 28·77 % Alkoholmoleküle (50·80 % nach Gewicht).						
KCl	0·5	31·23	53·70	2·46	4·92	
	1·0	33·86	56·66	5·09	5·09	
	2·0	39·39	62·37	10·62	5·31	5·11
NaCl	0·5	31·03	53·62	2·26	4·52	
	1·0					
	2·0	38·98	62·02	10·21	5·10	4·81
KBr	0·5	30·7	53·27	1·93	3·86	
	1·0	32·96	55·78	4·19	4·19	
	2·0	37·38	60·40	8·61	4·30	4·12
KJ	0·5	30·23	52·71	1·46	2·92	
	1·0	31·81	54·53	3·04	3·04	
	2·0	35·30	58·28	6·53	3·26	3·07
$C_4H_6O_6$	0·5	28·77	50·84	+ 0·07	— 0·14	
(Weinsäure)	1·0	28·87	50·86	+ 0·07	+ 0·07	0·00
	2·0	28·82	50·99			
$HgCl_2$	0·25	28·19	50·19	— 0·58	— 2·40	
	0·33	27·96	49·92	— 0·81	— 2·44	— 2·42
20·46 %iger Äthylalkohol. Zusammensetzung der Dämpfe: 42·27 % Alkoholmoleküle (62·25 % nach Gewicht).						
KCl	0·5	45·39	68·01	3·12	6·24	
	1·0	48·42	70·42	6·15	6·15	
	2·0					6·20
NaCl	0·5	45·42	68·05	3·15	6·30	
	1·0	48·37	70·66	6·10	6·10	
	2·0	56·00	76·59	13·73	6·82	6·42
KBr	0·5	44·70	67·46	2·43	4·86	
	1·0	47·08	69·55	4·81	4·81	
	2·0	52·82	74·25	10·55	5·27	4·98
KJ	0·5	44·00	66·84	1·73	3·46	
	1·0	46·60	68·26	3·33	3·33	
	2·0	49·90	71·93	7·63	3·81	3·53
$C_4H_6O_6$	0·5	42·29	65·25	0·02	0·04	
(Weinsäure)	1·0	42·27	65·25	0·00	0·00	
	2·0	42·41	65·38	0·14	0·07	0·05
$HgCl_2$	0·5	40·70	63·71	— 1·57	— 3·14	— 3·14

I	II	III		IV	V	VI
Substanz	*n*	*a*	*b*	*Δpr*	*Δpr/n*	Mittel
29·5 %iger Äthylalkohol. Zusammensetzung der Dämpfe: 49·5 % Alkoholmoleküle (71·58 % nach Gewicht).						
KCl	0·5	52·48	73·97	2·98	5·96	
	1·0	55·51	76·21	6·01	6·01	5·99
NaCl	1·0	55·63	76·32	6·13	6·13	
	2·0	61·88	80·60	12·38	6·19	6·21
KJ	0·5	51·14	72·94	1·64	3·28	
	1·0	52·82	74·19	3·32	3·32	
	2·0	55·78	76·39	6·28	3·14	3·25
KBr	0·5	51·90	73·50	2·40	4·80	
	1·0	54·30	75·28	4·80	4·80	
	2·0	59·31	78·88	9·81	4·90	4·83
$C_4H_6O_6$	0·5	49·54	71·63	0·04	0·08	
(Weinsäure)	2·0	49·60	71·69	0·10	0·05	0·06
$HgCl_2$	0·25	48·55	70·69	— 0·95	— 3·80	
	0·50	47·46	69·90	— 2·04	— 4·04	— 3·92
41·4 %iger Äthylalkohol. Zusammensetzung der Dämpfe: 53·73 % Alkoholmoleküle (74·9 % nach Gewicht).						
KCl	0·5	56·64	76·98	2·91	5·82	
	1·0	59·63	79·00	5·90	5·90	5·96
NaCl	1·0	59·77	79·20	6·05	6·05	
	2·0	65·30	82·89	11·57	5·79	5·92
KBr	0·5	56·00	76·60	2·27	4·54	
	1·0	48·73	78·52	5·00	5·00	4·77
KJ	0·5	55·60	76·25	1·87	3·74	
	1·0	57·15	77·41	3·42	3·42	
	2·0	60·50	79·72	6·77	3·39	3·51
$C_4H_6O_6$	1·0	54·33	75·38	0·57	0·55	
	2·0	54·95	75·79	1·22	0·61	0·58
$HgCl_2$	0·25	52·85	74·19	— 0·88	— 3·52	
	0·50	51·95	73·53	— 1·78	— 3·56	— 3·54
49·65 %iger Äthylalkohol. Zusammensetzung der Dämpfe: 56·5 % Alkoholmoleküle (76·9 % nach Gewicht).						
KCl	0·5	59·51	79·00	3·01	6·02	6·02
NaCl	0·5	59·34	78·93	2·84	5·68	
	1·0	62·30	80·89	5·80	5·80	5·74
KBr	0·5	58·93	78·64	2·43	4·86	
	1·0	61·20	80·12	4·70	4·70	4·78
KJ	0·5	58·30	—	1·80	3·60	
	1·0	59·90	—	3·40	3·40	
	2·0	63·33	—	6·83	3·41	3·47
$C_7H_6O_6$	1·0	57·17	77·40	0·67	0·67	
	2·0	57·92	77·94	1·42	0·71	0·69
$HgCl_2$	0·25	55·65	76·29	— 0·85	— 3·40	
	0·50	54·90	75·81	— 1·60	— 3·20	— 3·30

NaCl und Kaliumchlorid, *KCl*, welche beide in Alkohol unlöslich sind, erzeugen die gleiche molekulare Vergrösserung (d. h. die Vergrösserung des Dampfdruckes von Lösungen, die durch Auflösung von einem Grammmolekül in einem Liter der Lösung erzeugt wird), je nach der Konzentration des Alkohols = 8·0 — 13·0 mm.

Kaliumbromid, *KBr* und -jodid, *KJ*, deren Löslichkeit in absolutem Alkohol solche des *NaCl* und *KCl* weit übertrifft, erzeugen keine so bedeutende Vergrösserung des Dampfdruckes der Lösungen in Wasser-Alkohol.

Die Auflösung der Weinsäure, die in Alkohol, als auch in Wasser sehr löslich ist, verändert kaum den Dampfdruck der Lösungen; die Auflösung von $HgCl_2$ (welches sich in Alkohol besser als im Wasser löst) erniedrigt den Dampfdruck.

3. Die molekulare Vergrösserung des Dampfdruckes, die von Dextrose, welche in Alkohol ebenso schwer löslich ist wie *KCl* und *NaCl*, erzeugt wird, ist etwa gleich 6 mm. Die Nichtelektrolyte also verändern den Dampfdruck weniger als die Elektrolyte.

4. Nach der Auflösung von solchen Körpern, wie *NaCl*, *KCl*, *KBr*, *KJ*, in Wasser—Alkohol wird der Gehalt des Dampfes an Alkohol grösser (siehe Tab. 2); bei der Auflösung von Weinsäure, $C_4H_6O_6$, bleibt er unverändert, bei der Auflösung von $HgCl_2$ wird er kleiner.

5. Die Bereicherung des Dampfes an Alkohol, die bei Auflösung von obengenannten Körpern in Wasser—Alkohol stattfindet, nimmt proportional der Konzentration des Salzes zu (für 0·5 bis 1·2-norm. Lösungen).

6. Die folgende Tabelle zeigt die Vergrösserung (in Prozenten) der Anzahl der Moleküle des Alkohols in Dampfform, welche bei der Auflösung von einem Grammmolekül eines Körpers in einem Liter von Wasser—Alkohol stattfindet.

Wie man aus der Tabelle ersehen kann, verändert sich diese Vergrösserung für die Lösungen desselben Salzes nur wenig, wenn Alkohol verschiedener Stärke als Lösungsmittel angewandt wird.

	NaCl, *KCl*	*KBr*	*KJ*	$HgCl_2$
Alkohol, 10 % (nach Gewicht)	5·10	4·1	3·1	— 2·4
„ 20·46 % „	6·20	5·0	3·8	— 3·1
„ 29·5 % „	6·00	4·9	3·3	— 3·9
„ 41·4 % „	5·90	4·8	3·5	— 3·5

Die Arbeit ist im chemischen Laboratorium der Kaiserlichen Moskauer Bauingenieur-Hochschule ausgeführt worden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Über die Umwandlung des Bergkristalls in den amorphen Zustand.

Von

Dr. M. Herschkowitsch.

Dass der Bergkristall durch das Umschmelzen die Doppelbrechung verliert und in den amorphen Zustand übergeht, ist zum ersten Male Ende der dreissiger Jahre von Gaudin[1]) festgestellt worden. Er beobachtete nämlich, dass geschmolzener Quarz, den er in kaltes Wasser tropfen liess, im polarisierten Lichte sich inaktiv verhielt. Diese Beobachtung geriet, wie es scheint, für längere Zeit in Vergessenheit und wurde zum zweiten Male, unabhängig von Gaudin, im Jahre 1869 von Gautier[2]) gemacht. Eine praktische Verwendung fand der geschmolzene Quarz aber nicht, auch dann nicht, als im Jahre 1878 auf der Pariser Ausstellung von Gautier Kapillarröhren und Spiralen aus diesem Material ausgestellt worden sind. Erst nachdem H. Boys 1889 auf eine direkte Anwendung des geschmolzenen Quarzes hinwies, nämlich zum Aufhängen von Magneten, Spiegeln für Galvanometer wurde das allgemeine Interesse der Physiker auf diese interessante Substanz gelenkt. Herrn Prof. H. Boys gelang es auch, unabhängig von Gautier, dünnwandige Röhrchen und kleine Kölbchen aus Quarz herzustellen. Die nähere Untersuchung ergab auch für diese Substanz eine Reihe ausgezeichneter Eigenschaften. So um nur einige zu nennen. 1. Der geschmolzene Quarz besitzt einen ausserordentlich niedrigen Ausdehnungskoeffizienten[3]), der zwischen 0^0 und 1000^0 nur $56 \,.\, 10^{-8}$ beträgt. 2. Er zeigt keine thermische Nachwirkung (L. Holborn und F. Henning). 3. Er ist gegen Temperaturwechsel unempfindlich.

Man hat nun geglaubt, dass sich das Material ganz besonders für Thermometer eignen wird; allein die Schwierigkeit, brauchbare Kapil-

---

[1]) Compt. rend. **8,** 678.

[2]) Compt. rend. **130,** 816.

[3]) Vergl. Le Chatelier, Compt. rend. **130,** 1703 (1900). — Callendar, Chem. News **83,** 151 (1901). — L. Holborn und F. Henning, Ann. d. Physik **10,** 446 (1903).

laren daraus herzustellen, sowie der hohe Preis stehen dem bis jetzt recht hinderlich im Wege, ganz davon abgesehen, dass der Quarz bei höhern Temperaturen für den Wasserstoff, der wohl für hochgradige Thermometer zunächst in Betracht käme, durchlässig ist[1]). Inwieweit nun die Hoffnungen einer technischen Verwertung des geschmolzenen Quarzes begründet sind, lässt sich jetzt kaum schätzen, die Bemühungen aber, dies zu erreichen, sind natürlich freudig zu begrüssen.

Das zur Zeit wichtigste Anwendungsgebiet für den geschmolzenen Bergkristall bietet die Optik; hierfür kommt vornehmlich die Durchlässigkeit für das ultraviolette Licht in Betracht. Eine sehr wichtige Bedingung, die hierbei zu erfüllen ist, besteht darin, das Material in grössern und vollständig blasen- und spannungsfreien Stücken zu erhalten. Diese Bedeutung des amorphen Quarzes für die Optik ist schon vor etwa 25 Jahren von Herrn Prof. E. Abbe erkannt worden. Leider sind die von ihm gemeinsam mit Herrn Dr. O. Schott vor ungefähr 15 Jahren daraufhin angestellten Versuche erfolglos gewesen. Im Jahre 1890 hatte sich Herr A. Brun in Genf ohne Veranlassung, aber mit nachträglicher materieller Unterstützung der Firma C. Zeiss mit der Herstellung von amorphem Quarz befasst und die Resultate seiner Untersuchung in einem im Jahre 1891 der Firma überreichten „Memoire“ niedergelegt. Obwohl es auch Herrn Brun nicht gelungen ist, brauchbare Quarzstücke herzustellen, so waren doch die Resultate seiner Bemühungen insofern von Bedeutung, als man aus ihnen die Überzeugung gewinnen konnte, dass unter geeigneten, wenn auch zur Zeit noch nicht näher bekannten Bedingungen die Herstellung für die Optik brauchbaren Quarzes wohl möglich sein würde.

Diese Bedingungen sind zum ersten Male von mir im Jahre 1899 mit den Einrichtungen der Firma C. Zeiss in Jena erfüllt worden. Im Jahre 1900 hatte die Firma C. Zeiss auf der Pariser Ausstellung bereits drei Platten geschmolzenen Bergkristalls ausgestellt. Die Platten waren optisch vollständig homogen und hatten einen Durchmesser von ungefähr 40 mm bei einer Dicke von 10 mm. Die Nutzbarmachung des geschmolzenen Bergkristalls für die Optik ist somit erreicht[2]) und ist zur Zeit nur noch dadurch eingeschränkt, dass Stücke über eine gewisse Grösse hinaus sich nicht mit Sicherheit herstellen lassen.

Dies ist durch das eigenartige Verhalten des Bergkristalls beim Erwärmen bedingt. Wie Le Chatelier[3]) zeigte, wächst mit der Tem-

[1]) Villard, Compt. rend. **130,** 1752 (1900).
[2]) z. B. Photometer nach Straubel (Zeitschr. f. Instrumentenkunde, 1903, S. 200).
[3]) Compt. rend. **108,** 1046 (1889).

peratur nicht nur die Differenz der Ausdehnungskoeffizienten des natürlichen Bergkristalls in den beiden Richtungen (parallel und senkrecht zur optischen Achse) bis etwa 570°, sondern es findet auch bei dieser Temperatur ein Sprung in der Ausdehnung statt mit einer bedeutenden Zunahme der schon bestandenen Differenz. Die dadurch entstehenden Spannungen verursachen, dass die grössern Quarzstücke springen oder Risse bekommen, aus denen die nun eingeschlossene Luft auch bei der sehr hohen Temperatur des Verdampfens des Quarzes nicht entweicht und das Blasigwerden der geschmolzenen Stücke bedingt. Bei kleinern Stücken ist die Gefahr des Springens geringer. Wichtig ist noch zu bemerken, dass das Schmelzen, welches ich immer im elektrischen Ofen ausführe, vorteilhaft in folgender Weise vorzunehmen ist. Nachdem man sich überzeugt hat, dass die Stücke zum Umschmelzen geeignet sind, d. h. keine Risse, Einschlüsse u. s. w. aufweisen, werden sie in Kohlentiegel von geeigneter Grösse gebracht und langsam in der Muffel bis auf etwa 500° erwärmt und dann möglichst rasch in den inzwischen auf Weissglut erhitzten elektrischen Ofen gebracht, der mit einer Stromstärke von 40—50 Amp. bei 110 V. ein bis zwei Stunden weiter gespeist wird, je nach der Beschaffenheit des Ofens, d. h. je nachdem die Wandung desselben mehr oder minder glatt ist, die Fugen mehr oder minder zahlreich sind, und was noch wichtiger ist, ob der Deckel des Ofens zweckmässig ist.

Die plötzliche Versetzung des Quarzes aus der Muffel in den weissglühenden Ofen hat einerseits den Zweck, den Zustand der Spannung auf die kleinstmögliche Zeitdauer zu beschränken. Anderseits aber gestalten sich die Spannungsverhältnisse erheblich günstiger, wie die folgende Überlegung zeigt. Denken wir uns ein Plättchen aus natürlichem Bergkristall, das langsam durch die ganze Masse bis unter 570° erwärmt ist; das Ganze befindet sich also im Gleichgewicht. Wird nun das Plättchen langsam gleichmässig weiter erwärmt, so überschreitet zunächst die äusserste Schicht diese Temperatur, während das Innere des Plättchens unterhalb diesen Temperatur sich befindet. Infolgedessen wird die äusserste Schicht durch den bei dieser Temperatur erfolgten sprungweisen Zuwachs des Ausdehnungskoeffizienten bestrebt sein, einen grössern Flächenraum anzunehmen, wird aber darin durch die innere Masse des Plättchens, den Kern, gehindert sein. Die äussere Schicht wird also durch die innere zusammengepresst, die innere aber von der äussern auf Zug in Anspruch genommen. Dringt nun die Erwärmung langsam in die Masse des Plättchens, ohne dass die Temperatur des Ganzen wesentlich steigt, so nehmen die Zugkräfte zu, die Druck-

kräfte ab, und übersteigt die Differenz der Kräfte die Zugfestigkeit des Materials, so ist ein Springen des Plättchens unausbleiblich. Bringt man dagegen das Plättchen in den weissglühenden Ofen, so erfolgt in dem Masse, wie das Erwärmen auf die „kritische Temperatur" von 570° nach innen vor sich geht, ein Erweichen der äussersten Schichten; mit andern Worten: indem der innere auf Zug beanspruchte Kern schwächer wird, nehmen auch die Zugkräfte der äussern Schicht ab, die Gefahr des Springens wird vermindert.

Was nun die Umwandlung selbst betrifft, so ist zu beachten, dass der Quarz unter Umständen vollständig undurchsichtig wird und ein porzellanartiges Aussehen bekommt. Das kann einmal dadurch bedingt sein, dass das porzellanartige Stück mit mikroskopisch winzigen Rissen durchsetzt ist, was in der Tat auch der Fall ist. So ist das spezifische Gewicht eines solchen Objektes nach der Schwebemethode bestimmt in Stücken geringer als in fein gepulvertem Zustande, nach längerm Verweilen aber in derselben Flüssigkeit gleichen sich die spezifischen Gewichte aus. Auch unter dem Mikroskop erweist sich ein Dünnschliff ziemlich rissig. Das Rissigwerden ist aber nicht die einzige Änderung, die der Quarz erleidet. Im polarisierten Lichte unter dem Mikroskope zeigt sich, dass die Masse aus lauter verschieden orientierten Kristallbruchstücken nebst Partikelchen aus amorphem Quarz besteht. Es ist somit eine Desorientierung der einzelnen Kriställchen, bezw. ganzer Gruppen derselben vor sich gegangen. Das wäre darauf zurückzuführen, dass die Erwärmung im elektrischen Ofen ungleichmässig vor sich geht — die dem Lichtbogen zugekehrte Fläche fängt bedeutend früher an, zu schmelzen als die entgegengesetzte — und verursacht somit eine mehr oder minder grosse Verzerrung der gegenseitigen Lage der einzelnen Kriställchen. Das spezifische Gewicht liegt zwischen dem des amorphen und dem des natürlichen Quarzes, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist:

Spezifisches Gewicht des natürlichen Bergkristalls	2·651
„ „ „ amorphen „	2·204 [1]
„ „ „ porzellanartigen „	2·330.

Es ist also klar, dass der porzellanartige Quarz ein inniges Gemisch von natürlichem und amorphem Quarz ist, was das milchige Aussehen des Quarzes hinreichend erklärt, da die Brechungsexponenten der beiden Quarzmodifikationen sehr weit auseinander liegen. Es fragt sich

[1]) Siehe auch P. Chappuis, Verhandl. d. Naturforsch. Gesellsch. in Basel **16**, 173.

nun, ist das porzellanartige Aussehen des Quarzes nur eine Folge der nicht genügend vorgeschrittenen Umwandlung des natürlichen Quarzes in den amorphen Zustand oder einer Rückverwandlung des amorphen Quarzes in den kristallinischen Zustand? Die Frage ist also so zu stellen: Haben wir es hier etwa mit einer polymorphen Umwandlung zu tun, derart, dass unterhalb einer gewissen Temperatur nur die eine, oberhalb derselben nur die andere Modifikation existenzfähig ist? Die Frage lässt sich experimentell auf sehr einfache Weise lösen. Sollte es sich um eine polymorphe Umwandlung handeln, so könnte es möglich sein, dass sich der amorphe Quarz schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in den natürlichen zurückverwandelt. Das ist aber nicht der Fall, denn von den vielen Stücken amorphen Quarzes, die seit vier Jahren aufbewahrt werden, lässt keins irgend welche Veränderungen erkennen. Anderseits ist es aber auch nicht notwendig, denn die Umwandlungsgeschwindigkeit bei gewöhnlicher Temperatur kann so gering sein, dass man sie praktisch gleich Null setzen kann. In der Steigerung der Temperatur aber haben wir ein Mittel, um allgemein jede beliebige Reaktion zu beschleunigen. Es ergibt sich daraus, dass der Versuch bei möglichst hoch gelegenen Temperaturen durchzuführen ist. In der Tat stellte sich heraus, dass amorpher Quarz im Platintiegel über einer Gebläseflamme langsam von der Peripherie nach innen milchig wird. So wurde ein etwa 8 mm dickes Stück amorphen Quarzes nach achtstündigem Glühen in einer bis etwa 3 mm dicken Schicht vollständig porzellanartig, nach zweistündigem Glühen dagegen nur mit einem milchigen Anflug bedeckt, der aber deutlich Doppelbrechung erkennen lässt. Das spezifische Gewicht der porzellanartigen Schicht betrug 2·335. Ein zweiter Versuch wurde folgendermassen durchgeführt. In einem Platintiegel befanden sich gleichzeitig ein Plättchen amorphen Quarzes, ein etwa erbsengrosses Stück porzellanartigen Quarzes und mehrere kleine Stückchen natürlichen Bergkristalls. Der Tiegel wurde über einem Gebläsebrenner erhitzt. Während nach fünf Stunden das 2 mm dicke Plättchen amorphen Quarzes vollständig opak wurde unter gleichzeitiger Steigerung seines spezifischen Gewichts, blieben die Körnchen natürlichen Quarzes auch nach fünfzehn Stunden heftigen Glühens ganz unverändert; das gleich am Anfange milchig gewesene Stück erlitt äusserlich keine Änderung, sein spezifisches Gewicht aber steigerte sich merklich.

Es ist also unzweifelhaft, dass das Milchigwerden des Quarzes in der Rückwandlung des amorphen Quarzes in den kristallinischen seine Ursache hat. Der bei gewöhnlicher Temperatur praktisch unendlich

langsam verlaufenden Umwandlung haben wir die Verwendbarkeit des amorphen Quarzes in der Optik zu verdanken. Dagegen wird der Verwendbarkeit des Quarzes in der Pyrometrie die messbare Rückwandlung bei höherer Temperatur voraussichtlich sehr hinderlich sein.

Die physikalischen Eigenschaften des amorphen Quarzes, soweit sie an den von mir hergestellten optisch homogenen Stücken bestimmt worden, sind im folgenden mit Angaben der einzelnen Herren, die die Bestimmungen ausgeführt haben, zusammengestellt worden.

Die Elastizität und Härte des amorphen Quarzes ist geringer, als der geringste ihrer Werte für den natürlichen Bergkristall[1]). In absoluten Zahlen beträgt die Härte des Bergkristalls || zur Achse 308, ⊥ zur Achse 230 und die des amorphen Quarzes nur 223 kg/qmm. Die bezw. Zahlenwerte der Elastizität sind 10620, 8566 und 6970 kg/qmm.

Die Brechungsexponenten des amorphen Quarzes sind kleiner, als die kleinsten ihrer Werte für den natürlichen Bergkristall, so beträgt nach F. Kohlrausch der Brechungsexponent der *D*-Linie für den ordentlichen Strahl 1·5436, für den ausserordentlichen 1·5531[2]), während der Index des amorphen Quarzes nur 1·45848 beträgt. Ich lasse hier die Werte der Brechungsexponenten verschiedener Linien folgen. Die Bestimmungen sind von Herrn Dr. Riedel, Mitarbeiter der Firma C. Zeiss, ausgeführt worden.

Fraunhofersche Linie	Brechungsexponenten	Dispersion
A	1·45397	*A—D* = 0·00451
C	1·45645	*C—D* = 0·00203
D	1·45848	
F	1·46322	*D—F* = 0·00474
G	1·46697	*F—G* = 0·00375

Die relative Dispersion ν beträgt 67·8.

Die Durchlässigkeit des amorphen Quarzes für die brechbarsten ultravioletten Strahlen ist geringer, als die des natürlichen Quarzes, laut den Bestimmungen von Herrn Viktor Schumann, Leipzig. So heisst es in seinem Briefe vom 28. Dezember 1899: „Der amorphe Quarz ist für das brechbarste Ultraviolett weniger durchlässig, als der natürliche. Dagegen lässt er alle Strahlen, die auf gewöhnliche Handelsplatten kräftig wirken, d. i. bis λ 220 $\mu\mu$ in relativ hohem Masse durch. Die Strahlen von 193 $\mu\mu$ und abwärts werden vollständig ab-

[1]) F. Auerbach, Ann. d. Physik **3**, 116—119 (1900).
[2]) Landolt-Börnsteins Tabellen, Seite 398.

sorbiert." Das Absorptionsergebnis für ein 10·9 mm dickes Plättchen aus amorphem Quarz ist nach Schumann[1]) wie folgt:

λ 361	μμ	amorphen	Quarz	20	Sekunden	= 18—19	Sekunden	Luft
„ 275	„	„	„	20	„	= 16—17	„	„
„ 257	„	„	„	20	„	= 15—16	„	„
„ 231	„	„	„	20	„	= 12—13	„	„
„ 214	„	„	„	20	„	= 11—12	„	„
„ 199	„	„	„	180	„	= 1—2	„	„

Es ist noch zu bemerken, dass Exemplare aus verschiedenen Schmelzen in Bezug auf die Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht sich etwas verschieden verhalten. Wenn ich auch bis jetzt keinen bestimmten Grund hierfür angeben kann, so hoffe ich doch, dass diese Verschiedenheit, die übrigens unbedeutend ist, sich wird vermeiden lassen.

[1]) Siehe auch H. Trommsdorf, Die Dispersion u. s. w., Inaug.-Dissertation, Jena 1901.

Jena, August 1903.
Phys.-chem. Laboratorium der optischen Werkstätte
C. Zeiss.

Zur physikalischen Chemie der Agglutinine.

Von

Svante Arrhenius.

In ihren sehr bedeutungsvollen und umfangreichen „Untersuchungen über die Agglutination" haben Ph. Eisenberg und Rich. Volk eine grosse Anzahl von quantitativen Versuchen über die Bindung zwischen Agglutinin und Bakterien mitgeteilt[1]). Die grosse Anerkennung, welche diese Messungen durch ihre Genauigkeit und grosse Umfassung gewonnen haben, tritt deutlich in dem Umstand hervor, dass sie sehr häufig als Vergleichsmaterial bei der Beschreibung von neuen Erfahrungen auf dem serum-therapeutischen Gebiete benutzt werden. Bei diesem Tatsachenbestand schien es mir in hohem Grade erwünscht, näher zu untersuchen, ob dieses Versuchsmaterial sich nicht einer rechnerischen Behandlung fügen würde. Dies scheint nun in hohem Grade der Fall zu sein, und zwar sind die die Erscheinungen beherrschenden Gleichungen, wie unten gezeigt wird, von so einfacher Form, dass man kaum daran zweifeln kann, dass ihre Deutung einen den wirklichen Verhältnissen entsprechenden Einblick in die Natur des betreffenden Prozesses gibt.

Um zu sehen, dass nicht nur ausgewählte Beispiele dem durch die Gleichung ausgedrückten Naturgesetz, übrigens einem Spezialfall des Guldberg-Waageschen Gleichgewichtsgesetzes, gehorchen, habe ich alle in der genannten Abhandlung angeführten numerischen Angaben, die genügend ausführlich wiedergegeben sind, um eine rechnerische Kontrolle zu gestatten, berechnet und unten alle grössern Reihen zusammengestellt. Die Versuche wurden so ausgeführt, dass zu einer bestimmten Menge von Bakterien („agglutinierbare Substanz") eine gegebene Menge Agglutinin („Serum") zugesetzt wurde. Alle beide Mengen sind in willkürlichen Einheiten angegeben. Nachdem die Mischung zwei Stunden im Thermostaten bei 37° und danach 24 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hatte, war der Gleichgewichtszustand längst eingetreten — spezielle Versuche (Seite 167)

---

[1]) Koch-Flügges Zeitschr. f. Hygiene **40**, 155—195 (1902).

zeigten, dass dies schon nach weniger als fünf Minuten zutraf (auch bei 0°) — und die Bakterien hatten sich am Boden unter einer klaren Flüssigkeit gesammelt. Von dieser wurde eine Probe abpipettiert und untersucht, in welcher Verdünnung sie noch eine deutliche Agglutination der betreffenden Bakterien hervorzurufen vermochte.

In derselben Weise war die Stärke des ursprünglich zugesetzten Agglutinins bestimmt, und man erhielt so eine Bestimmung, wie viel von dem zugesetzten Agglutinin noch in der Flüssigkeit sich befand, und konnte durch Subtraktion dieser Menge von der zugesetzten Menge die von den Bakterienleibern gebundene Agglutininmenge ermitteln. Es zeigt sich nun, dass bei konstanter Bakterienmenge die Menge, B, von freiem Agglutinin und die Menge, C, von gebundenem Agglutinin durch die folgende einfache Relation verbunden sind:

$$C = \text{konst.}\ B^{2/3}.$$

Im folgenden ist die betreffende Tabelle der genannten Abhandlung mit römischer, die Seitenzahl mit arabischer Ziffer bezeichnet. T ist die zugesetzte Agglutininmenge, wobei als Einheit diejenige Menge genommen wurde, welche gerade nötig war, um deutliche Agglutination hervorzurufen. Es gilt offenbar, dass $T = B + C$. Das Volumen der Mischung wurde durch Zusatz von physiologischer Kochsalzlösung (0·82°/₀) immer auf 30 ccm gebracht. Die Bakterienarten sind durch die Angabe über das Serum charakterisiert. Bei Typhusserum wurden beispielsweise Typhusbazillen agglutiniert.

Betreffs folgender Werte können wir schon einige allgemeine Bemerkungen machen. In den angeführten Fällen — und dieser Umstand wiederholt sich in den meisten Reihen — ist der beobachtete Wert der Menge (B) des freien Agglutinins geringer als der berechnete, so-

Tabelle I (Seite 157).

Frisches Typhusserum vom Pferde „Zoroaster“. Aderlass I.

T	C	$B_{beob.}$	$B_{ber.}$	Konstante
2	2	0	0·024	—
20	20	0	0·69	—
40	40	0	2·1	—
67	67	0	4·0	—
200	180	20	19·7	24·4
400	340	60	52·9	22·6
2000	1500	500	478	23·7
10000	6500	3500	3890	28·2
20000	11000	9000	9160	25·4

Mittelwert der Konstante 24·7.

Tabelle II (Seite 158).

Frisches Typhusserum vom Pferde „Zoroaster", Aderlass II.

T	C	$B_{beob.}$	$B_{ber.}$	Konstante
3	3	0	0·04	—
30	30	0	1·4	—
100	93	7	7·3	25·3
300	276	24	35·3	33·2
3000	2000	1000	830	20·0
15000	8000	7000	6450	21·8

Mittelwert der Konstante 24·6.

Tabelle III (Seite 159).

Frisches Typhusserum vom Pferde „Zoroaster", Aderlass III.

T	C	$B_{beob.}$	$B_{ber.}$	Konstante
2	2	0	0·02	—
22	22	0	0·6	—
45	45	0	2	—
75	75	0	4	—
90	89	1	6	(89)
225	210	15	21	(34)
450	400	50	57	29·5
2250	1650	600	530	23·2
11250	6750	4500	4300	24·8
22500	12500	10000	10000	26·3
45000	22500	22500	23400	28·2

Mittelwert der Konstante 26·4.

Tabelle XIII (Seite 174).

Ein Jahr altes Typhusserum vom Pferde „Zoroaster".

T	C	$B_{beob.}$	$B_{ber.}$	Konstante
2·4	2·4	0	0·1	—
24	23	1	2·7	(23)
48	42	6	7·3	12·7
240	180	60	64·5	11·8
1200	600	600	507	8·4
2400	1200	1200	1180	10·6

Mittelwert der Konstante 10·9.

bald B unbedeutend ist. Solange $B_{ber.}$ unter 1 liegt, müsste das ent-entsprechende $B_{beob.} = 0$ ausfallen, denn unter der Grenze 1 tritt keine deutliche Agglutination ein, was mit 0 bezeichnet wird. Aber auch wenn $B_{ber.}$ etwas grösser als 1 ist, hat man keine deutliche Agglutination zu erwarten, denn bei der Abpipettierung kann man nur einen Bruchteil von der klaren obern Flüssigkeit zum Versuch abheben.

Es könnte jedoch eigentümlich erscheinen, dass dies bis zu B-Werten gleich 4 (Tabelle I und III) bisweilen eintrifft. Jedoch hat mir Dr. Eisenberg mündlich versichert, dass bei der Schwierigkeit der Versuche eine solche Nichtübereinstimmung zwischen den zu erwartenden und den beobachteten Werten wohl vorkommen könnte. Die Tabellen II und XVIII geben jedenfalls für niedrige B-Werte eine bessere Übereinstimmung, wie auch mehrere Tabellen unten (z. B. Tabelle VII). Im allgemeinen ist die Übereinstimmung, wie Dr. Eisenberg mir bestätigt hat, bedeutend besser, als man nach der Schwierigkeit der Versuche erwarten könnte.

Die drei verschiedenen vom Pferde „Zoroaster" gewonnenen frischen Sera sind verschieden kräftig im Verhältnis: 20000 : 15000 : 45000, sie geben trotzdem innerhalb der Versuchsfehler sehr nahe gleiche Konstanten, nämlich 24·7, 24·6 und 26·4. Dagegen gilt diese Übereinstimmung, welche von Eisenberg und Volk schon bemerkt wurde, nicht länger, wenn das Serum lange aufbewahrt worden ist. Nicht nur sein Agglutinationswert (seine Stärke), ist sehr stark gesunken, — auf 2400 Einheiten, d. h. auf etwa ein Zwanzigstel des Agglutinationswertes des Serums III — sondern die Konstante ist ebenfalls sehr stark herabgesetzt — von 26·4 auf 10·9.

Ähnliche Abnahmen der Konstante können durch die Einwirkung von hohen Temperaturen oder von kräftigen chemischen Agenzien, wie Chlorwasserstoff und andere Säuren, Alkalien, Formol und Harnstoff, auf das Serum hervorgebracht werden. So z. B. hatte „Zoroaster"-Serum III, eine Stunde auf 65° erwärmt, seine Konstante auf 10·8 herabgesetzt, also auf denselben Wert, wie denjenigen des über ein Jahr bei niedriger Temperatur (0°?) aufbewahrten Serums. Es liegt hier wahrscheinlich eine Reaktionsgeschwindigkeit vor, die bei einer Temperaturerhöhung von 65° zu etwa dem 400-fachen Betrag ansteigt. (Dies entspricht im Mittel einer Zunahme im Verhältnis von 2·5 : 1 bei einer Temperatursteigerung von 10°, was einigermassen den gewöhnlichen Verhältnissen gleich kommt.) Die agglutinierende Fähigkeit des Serums war dabei im Verhältnis 4·5 : 1 gesunken.

„Zoroaster"-Serum, welches mit gleichen Mengen Formol oder $^1/_4$-normaler Salzsäure gestanden hatte — leider ist die Reaktionszeit nicht angegeben —, war so bedeutend geschwächt, dass die Konstante von 26·4 auf 6, bezw. 1·4 gesunken war, während die agglutinierende Kraft von 45000 auf 7000, bezw. 600 abgenommen hatte. Auch bei der Erhitzung der Bakterien findet eine starke Abnahme der Stärke des Bindungsverhältnisses statt. Diese tritt hauptsächlich bei Versuchen mit

grossen Serummengen zu Tage, bei geringen Serummengen scheint die Wirkung ziemlich so gross zu sein, wie auf unerhitzte Bakterien. Es folgt aus diesem Umstand, dass die Konstante niedriger ausfallen muss bei hohen Serumkonzentrationen als bei niedern. Mit andern Worten, die Formel ist nicht mehr gültig, vielmehr erhält man einen ziemlich unveränderlichen Wert der Konstante, wenn man an Stelle von $B^{2/3}$ $B^{1/2}$ einführt. Eigentümlich ist auch, dass diese Veränderung schon bei $^1/_2$stündiger Erwärmung auf 70° — vielleicht bei noch niedrigern Temperaturen, die nicht untersucht wurden — eintritt, und dass weitere $^1/_2$stündige Erhitzung bis 170° ohne Einfluss ist. Diese Untersuchungen sind wohl noch zu wenig ausgeführt, als dass man daraus sichere Schlüsse ziehen könnte. Vielleicht verdient es erwähnt zu werden, dass eine ähnliche Abnahme der Konstante mit steigender Konzentration bei den durch Zusätzen von Harnstoff und vielleicht von Formol geschwächten Seris vorkommt. Möglicherweise steht diese Eigentümlichkeit mit der auffallenden Erscheinung in Zusammenhang, dass die Agglutination in solchen Fällen durch Zusatz von grossen Mengen von Serum verhindert wird, so dass eine maximale Agglutination bei einer mittlern Serummenge eintritt[1]. Diese Auffassung trifft aber nicht für das durch Chlorwasserstoff geschwächte Serum, noch für die durch Wärme veränderten Bakterien zu. Ebenso wie diese letzten, verhielten sich auch Bakterien, die mit durch Erhitzung inaktiviertem Serum vorbehandelt waren. Es scheinen noch recht eingehende Versuche nötig zu sein, bevor wir auf dem Felde der künstlich abgeschwächten Agglutinine oder Bakterien orientiert sind.

Während die verschiedenen Sera vom Pferde „Zoroaster" in frischem Zustande nahezu dieselbe Konstante ergaben, erhielten Eisenberg und Volk einen ganz andern Wert, 6·5 anstatt 25, für das Typhusserum von einem andern Pferd, „Egbert". Dieses Serum hatte auch einen sehr geringen Agglutinationswert, 320 Einheiten pro ccm, also nicht ein Hundertstel von dem Agglutinationswerte (45000) des „Zoroaster"-Serums III. Das „Egbert"-Serum entspricht also sowohl durch seinen niedrigen Agglutinationswert wie durch die geringe Konstante einem (eventuell durch langes Stehen) stark abgeschwächten „Zoroaster"-Serum.

Die unvergleichlich meisten Versuche von Eisenberg und Volk sind mit Typhus-Pferdeserum angestellt. Ausserdem sind einige Versuche mit Typhusserum, gewonnen von Ziegen und Kaninchen, ge-

[1]) Über die Erklärung dieser Erscheinung vergl. loc. cit. Seite 176—184.

macht. Diese beiden Sera haben so nahe gleiche Konstanten, dass sie unten in einer gemeinsamen Tabelle aufgeführt sind. Die vorkommenden Differenzen fallen gänzlich innerhalb der Versuchsfehler.

Tabelle V und VI (Seite 160).

Typhusserum von Ziegen und Kaninchen.

T	C Ziege	C Kaninchen	$B_{\text{beob.}}$ Ziege	$B_{\text{beob.}}$ Kaninchen	$B_{\text{ber.}}$	Konstante Ziege	Konstante Kaninchen
1	1	1	0	0	0·06	—	—
10	9	10	1	0	1·5	9	—
20	18	16	2	4	4	11·3	6·3
100	60	60	40	40	34	5·2	5·2
500	250	250	250	250	250	6·3	6·3

Angenommener Mittelwert der Konstante 6·3.

Der Agglutinationswert war in beiden Fällen 1000 Einheiten. Es verhalten sich demnach diese beiden Sera, die untereinander als gleich angesehen werden können, ungefähr wie das Typhusserum vom Pferde „Egbert" (Konstante 6·5), nur sind sie etwa dreimal so konzentriert. Die verschiedenen drei Tierarten scheinen sich demnach ungefähr gleich bei der Produktion des Typhusserums zu verhalten, indem verschiedene Individuen derselben Tierart („Zoroaster" und „Egbert") viel grössere Unterschiede aufweisen, als die drei Tierarten untereinander.

Nahezu wie das „Zoroaster"-Typhusserum verhält sich ein Choleraserum vom Pferde „Diana", wie folgende Tabelle zeigt.

Tabelle VII (Seite 161).

Choleraserum vom Pferd „Diana".

T	C	$B_{\text{beob.}}$	$B_{\text{ber.}}$	Konstante
2	2	0	0·03	—
20	20	0	1·0	—
40	38	2	2·8	24
67	60	7	6	16·4
200	120	80	27	6·5?
2000	1300	700	620	16·5
11000	6500	4500	5260	23·9
20000	10000	10000	10750	21·5

Mittelwert der Konstante 19. Agglutinationswert 20000 Einheiten.

Diese Reihe ist von besonderm Interesse, indem sie eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung gerade bei den verdünntesten Lösungen zeigt. Dagegen ist die Übereinstimmung bei $T = 200$ sehr schlecht, was offenbar auf einen zufälligen Fehler zurückzuführen ist, wie auch Eisenberg und Volk angemerkt

haben. Die andern Abweichungen sind nicht grösser, als dass sie den gewöhnlich vorkommenden Ungenauigkeiten entsprechen.

Wenn wir jetzt also unsere Erfahrungen über die Bindung der Agglutinine zu den Bakterien zusammenfassen, so zeigt es sich, dass — abgesehen von einigen noch nicht genügend untersuchten Fällen betreffs durch hohe Wärme abgeschwächte Bakterien und durch Harnstoff geschwächtes Serum — die gesamten Messungen sich mit auffallender Genauigkeit durch die Formel:

$$C = \text{Konst. } B^{2/3}$$

darstellen lassen. Die verschiedenen Sera unterscheiden sich teils durch ihre Agglutinationsfähigkeit, welche durch einfache Verdünnung verändert werden kann, also für das Serum nicht als in höherm Grade charakteristisch anzusehen ist, teils auch durch ihre Konstante. Je grösser diese ist, um so bedeutender fällt die gebundene Menge, C, des Agglutinins unter übrigens gleichen Umständen aus. Diese Konstante ist für das Serum mehr eigentümlich. Dasselbe Tier („Zoroaster") scheint Sera von gleicher Konstante, aber verschiedenem Agglutinationswert zu geben. Bei Abschwächung von Sera durch langes Stehen, Erwärmen oder chemische Agenzien nimmt teils der Agglutinationswert der Sera ab, ohne Zweifel durch eine chemische Umwandlung (in „Agglutinoid"), teils schwindet auch allmählich die Konstante, eine Abnahme in der Stärke der übrig bleibenden Agglutininmoleküle andeutend. Diese Abnahme der Konstante ist ebenfalls wahrscheinlich einer nicht allzu eingreifenden Umlagerung in der Agglutininmolekel zuzuschreiben.

Man könnte sich nun fragen, wie das Gleichgewicht sich verändert, wenn man die Menge der andern wirksamen Substanz, der Bakterien, abändert. Diese Frage lässt sich am sichersten auf theoretischem Wege beantworten. Stellen wir uns vor, wir haben zwei Gefässe mit ganz gleichem Inhalt, A g Bakterien, B g freies Agglutinin und C g gebundenes Agglutinin, welche drei Körper im Gleichgewichtszustande sich befinden. Pipettieren wir jetzt die Hälfte der Flüssigkeit in beiden Gefässen ab und giessen ihren Inhalt zusammen, so wird offenbar dadurch das Gleichgewicht nicht gestört. Dieses Gleichgewicht herrscht zwischen $2\,C$, $2\,A$ und B. Überhaupt wenn man C und A in demselben Verhältnis abändert und B konstant erhält, so bleibt das Gleichgewicht bestehen. Mit andern Worten, in die Formel geht nur das Verhältnis $\frac{C}{A}$, d. h. die Konzentration des gebundenen Agglutinins in den Bakterienleibern ein. In eben derselben Weise bedeutet B eigent-

lich nicht die totale Menge von freiem Agglutinin, sondern seine Konzentration in der oben stehenden Flüssigkeit.

Diese Beobachtung gilt offenbar, aus wie vielen Bestandteilen noch die Körper, die wir als freies, bezw. gebundenes Agglutinin bezeichnen, zusammengesetzt sein mögen. Ich würde nicht diesen einfachen Satz so ausführlich demonstriert haben, falls nicht Eisenberg und Volk aus ihren Versuchen zu einem ganz andern Resultat gelangt wären. Sie bemühen sich nämlich zu beweisen, dass das Gleichgewicht unverändert bleibt, falls die relativen Proportionen von Agglutinin und Bakterien, also $\frac{B+C}{A}$, bestehen bleiben. Das Bestehen des Gleichgewichts verlangt, dass $B:C$ unverändert bleibt, folglich sollte $\frac{B}{A}$ und $\frac{C}{A}$ auch unverändert bleiben, und die Gleichgewichtsgleichung müsste nur Funktionen von $\frac{B}{A}$ und $\frac{C}{A}$ enthalten, es wäre also:

$$\frac{C}{A} = K\left(\frac{B}{A}\right)^{2/3} \text{ oder } C = KB^{2/3}A^{1/3},$$

während es, wie oben gezeigt wurde, heissen muss:

$$\frac{C}{A} = KB^{2/3} \text{ oder: } C = KB^{2/3}A.$$

In der Tat haben nun Eisenberg und Volk eine Anzahl Versuche angestellt, welche dem erstern Formelpaar sehr nahe entsprechen, während sie gegen das zweite verstossen. Diese Versuche bedürfen einer Revision.

Weiter kann die Frage entstehen, ob bei der Reaktion zwischen Agglutinin und Bakterien irgend ein Reaktionsprodukt entsteht, welches in der Lösung bleibt. Diese Frage, welche von Bedeutung ist, weil das Gleichgewicht zwischen dem eventuellen Reaktionsprodukt und dem freien Agglutinin sich bei Verdünnung verschieben könnte, so dass die Richtigkeit der benutzten Messmethode in Zweifel käme, scheint glücklicherweise verneinend beantwortet werden zu können. Denn in Tabelle X haben Eisenberg und Volk die Resultate von Versuchen angegeben, die gemacht wurden mit Proben von Agglutinin („Zoroaster"-Serum III), die wiederholt mit Typhusbazillen im Gleichgewicht gestanden hatten, welche also den eventuellen Reaktionskörper in grosser Menge enthielten, welche aber trotzdem genau wie Versuche mit frischem Agglutinin ausfielen. „Zoroaster"-Serum III (Agglutininmenge 45000) wurde erst mit der Mengeneinheit von Bakterien behandelt und gab dabei gemäss Tabelle III eine Flüssigkeit vom Agglutiningehalt 22500.

Diese Flüssigkeit wurde wieder nach Dekantation des Niederschlags mit der Mengeneinheit der Bakterien behandelt u. s. w. Mit Hilfe der Formel $C = 26{\cdot}4 B^{2/3}$ kann man die nach jedem Versuch übrige Agglutininmenge berechnen. Man erhält so folgende Daten:

Nach dem 1.	Versuch	22500	Agglutinationseinheiten
2.	„	10000	„
3.	„	3700	„
4.	„	1020	„
5.	„	180	„
6.	„	15	„
7.	„	0·5	„
8.	„	0·01	„

Die Prüfung zeigte, dass die nach dem 7. Versuch resultierende Flüssigkeit „nur mehr Spur von Agglutination" ergab, diejenige nach dem 8. Versuch sich als „agglutininfrei" erwies (d. h. keine merkliche Agglutination hervorbrachte).

Diese Erfahrung stimmt ganz ausgezeichnet mit der Berechnung. Wäre dagegen ein das chemische Gleichgewicht beeinflussendes Reaktionsprodukt neben dem Agglutinin in der klaren Flüssigkeit vorhanden gewesen, so würde seine Wirkung sich von dem einen Versuch zum folgenden potenziert haben, und man hätte grosse Agglutininmengen nach dem 7. und 8. Versuch in der Flüssigkeit vorfinden müssen.

Wir lernen also aus diesen Versuchen, dass alle die Reaktionsprodukte sich in der Bakterienzelle ansammeln. Nachdem jede Bazillenart ein spezifisches Serum hervorruft, das auf andere Bakterien nicht (oder nur schwach) reagiert, scheint es naheliegend anzunehmen, dass eine chemische Reaktion zwischen einem Bestandteil in dem Zellinhalte und dem eindringenden Agglutinin stattfindet. Der wirksame Bestandteil im Zellinhalte muss in grossem Überschuss vorkommen, denn sonst hätte man eine Gleichung von der Form $\frac{C}{A} = B^b\left(\frac{A - \alpha C}{A}\right)^a$ zu erwarten. Nun geben auch die Versuche mit den höchsten C-Werten keine Veranlassung, einen Faktor $\left(\frac{A - \alpha C}{A}\right)^a$ einzuführen, d. h. der konstante Faktor α ist praktisch gleich Null zu setzen.

Aus diesem Umstande geht noch viel deutlicher, als Eisenberg und Volk hervorgehoben haben, hervor, wie unrichtig es ist, von einer Sättigung der Bakterien mit Agglutinin (bei den bisher gemachten Versuchen) zu sprechen[1]).

[1]) Vergl. z. B. Joos, Zeitschr. f. Hygiene **40**, 211—213 (1902).

Das eindringende Agglutinin steht mit dem Reaktionsprodukt C, das in der Bakterienzelle in Lösung bleibt, im Gleichgewicht, so dass aus zwei Molekeln Agglutinin und einer unbestimmten Anzahl Molekeln des Zellinhalts (die Konzentration desselben ist nämlich in der Zelle konstant und kommt deshalb in der Gleichung nicht zum Ausdruck) drei Molekeln des Reaktionsprodukts entstehen. Man könnte dann fragen, ob überhaupt der Zellinhalt sich an dieser Reaktion beteiligt — wenn er es nicht tut, ist der Vorgang als eine Verteilung des Agglutinins zwischen den beiden Phasen und mit anderthalbmal so grossem Molekulargewicht in der Flüssigkeit wie in den Bakterien anzusehen. Damit würde das Ausfallen des Faktors $\left(\frac{A - \alpha C}{A}\right)^a$ leichter wie in anderer Weise erklärlich sein. Gegen diese einfachste Auffassung, die einigermassen an die Bordetsche[1]) erinnert, würde nur die Spezifizität der Agglutinine sprechen. Man kann sich aber sehr wohl vorstellen, dass diese auf ein Durchdringungsvermögen der Zellenmembran oder andere physikalische Umstände und nicht auf eine chemische Umsetzung mit dem Zellinhalt beruht. Jedenfalls verdient diese Auffassung durch ihre grosse Einfachheit den Vorzug, bis direkte Beweise gegen dieselbe vorgebracht sind[2]).

Die bisher gemachten Erfahrungen: das Zusammenballen der Bazillenkörper, die damit zusammenhängende Immobilisierung derselben und vor allem die ausserordentlich grosse Reaktionsgeschwindigkeit[3]) lassen sich nach der Annahme einer Verteilung des Agglutinins zwischen den beiden Phasen sehr einfach erklären. Auch der Umstand, dass vorsichtig getötete Bazillen, ebenso wie lebendige, gegen Agglutinin reagieren, steht damit in gutem Einklang[4]).

---

[1]) Annales de l'Institut Pasteur **13**, 225 (1899).

[2]) Der Beweis von Joos (loc. cit. 203—216) dürfte kaum als bindend angesehen werden.

[3]) Man vergleiche damit, dass das Agglutinationsgleichgewicht in weniger als 5 Minuten bei 0° fertig ist, die Tatsache, dass das chemische Gleichgewicht zwischen Tetanolysin, Antitoxin und ihre Verbindung mehrere Stunden braucht, um zu Ende zu laufen. Dies trotzdem diese Reaktion, nach der Wärmeentwicklung (6600 kal. pro Grammmolekel) zu urteilen, eine recht energische chemische Bindung darstellt. (Diese Zeitschr. **44**, 61. 1903.)

[4]) Überhaupt erinnert die jetzige Debatte, ob die Agglutination ein physikalischer oder chemischer Vorgang ist, lebhaft an denjenigen vor den grossen Entdeckungen auf dem Gebiete der Lösungen geführten, ob die Auflösung physikalischer oder chemischer Natur sei. Es steht zu erwarten, dass, wie in diesem Falle so auch in jenem, bei tieferer Einsicht solche Diskussionen als ziemlich gegenstandslos betrachtet werden.

Zwischen dem Agglutinin in der Flüssigkeit und demjenigen in den Bakterien findet Gleichgewicht statt, so dass, wenn die Agglutininmenge in der Flüssigkeit vergrössert wird, ein neuer Teil der Agglutininmolekeln in die Bakterienleiber hineindiffundiert und absorbiert wird, wogegen, falls eine Verdünnung des Agglutinins in der Flüssigkeit vorgenommen wird, die Verbindung im Bakterienkörper sich umsetzt und Agglutinin zur umgebenden Flüssigkeit abgibt. Eisenberg und Volk haben derartige Versuche angestellt und die Möglichkeit sowohl einer Weiteraufnahme wie einer Abgabe von Agglutinin von den mit Agglutinin behandelten Bakterienzellen nachgewiesen. Zwar haben sie dabei durch „Abwaschen des locker anhaftenden Agglutinins“ ohne Zweifel einen bedeutenden Teil des im Bakterienkörper eingeschlossenen Agglutinins aus dem Bakterienkörper entfernt und auf diese Weise die Aufnahmefähigkeit für neues Agglutinin bedeutend erhöht. Sonst wäre es nicht erklärlich, wie Bakterien, die mit unverdünntem „Zoroaster“-Serum (Stärke 20000) behandelt waren, und also nach Tabelle I 11000 Agglutinationseinheiten aufgenommen hatten, d. h. mit einer Lösung von 9000 Agglutinationseinheiten pro 30 ccm im Gleichgewicht standen, aus Lösungen mit dem Gehalt von 2000, 400 und sogar 200 Agglutinationseinheiten pro 30 ccm Agglutinin aufnehmen könnten und erst an Lösungen von 20, bezw. 2 Agglutinationseinheiten Agglutinin abgaben. Diese Angaben scheinen anzudeuten, dass das absorbierte Agglutinin durch den Abwaschungsprozess bis auf ein paar Prozente seines ursprünglichen Betrags zurückgegangen war.

Dass die Reaktionen bei der Bindung des Agglutinins nicht in der umgebenden Flüssigkeit, wie man sonst wohl beim ersten Blick vermuten möchte, sondern im Bakterienleib vor sich gehen, erhellt auch aus einem Versuch von Eisenberg und Volk, wonach Typhusbazillen, die von der Kulturflüssigkeit befreit und nachher öfters mit einer grössern Menge physiologischer Kochsalzlösung gewaschen waren, dieselben Bindungsverhältnisse wie die nicht gewaschenen Bakterien zeigten. Denn wenn die Bindung in der Flüssigkeit vor sich ginge, und die Verbindung nachher auf den Bakterien (oder Gefässwänden?) ausfiele, so müsste der reagierende Teil des Bakterienkörpers in Lösung gehen und also nach längerm Waschen merklich abnehmen, so dass die Agglutininbindung ebenfalls abnehmen würde.

Der Vorgang der Agglutininbindung und die damit analoge Bindung von Amboceptor an Blutkörperchen zeigt die mehrmals hervorgehobene Eigentümlichkeit, dass die Absorption der ersten Agglutininmengen nahezu vollkommen (aus Unbekanntschaft mit den Forderungen der

Thermodynamik sagte man früher: vollkommen) ist, wogegen bei zunehmendem Zusatz von Serum der „Absorptionskoeffizient“ (d. h. das Verhältnis von gebundenem zu freiem Agglutinin) immer geringer wurde. Dieser Umstand wurde in Analogie mit ähnlichen Erscheinungen bei der Bindung von Toxin durch Antitoxin so gedeutet, dass das Agglutinin als aus einer grossen Menge von verschiedenen Agglutininen mit verschiedener Affinität zum Bakterienkörper zusammengesetzt, angenommen wurde. Von diesen würden dann zuerst die mit der grössten Affinität, und zwar vollständig, gebunden werden, bei weiterm Serumzusatz kämen schwächere Agglutinine zur Bindung; die Bindung werde aber immer schwächer, und damit sinke der Absorptionskoeffizient. Diese Schlussweise ist aber ebenso unberechtigt, wie wenn man aus Nernsts Versuchen über den Teilungskoeffizient von Benzoesäure zwischen Wasser und Benzol schliessen wollte, dass diese Säure eine Mischung aus mehrern Säuren von verschiedener Löslichkeit bestände. Alle Beobachtungen lassen sich aus dem Umstand erklären, dass man annimmt, die Anzahl der Agglutininteile sei ein anderer in der gebundenen als in der freien Agglutininmolekel — im Verhältnis 2 : 3. Daraus folgt die oben gegebene Formel, wonach das Absorptionsverhältnis[1]) $C : B$ = Konst. $B^{-1/3}$ = Konst $C^{-1/2}$ ist. Es nimmt also dieses Absorptionsverhältnis mit der Verdünnung zu, und zwar umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der absorbierten Menge.

Hiermit soll nicht verneint werden, dass die Agglutinine aus mehrern verschiedenen Körpern bestehen können, wie auch Joos in einigen Fällen nachgewiesen hat. Es bedeutet die oben angegebene Regelmässigkeit nur, dass ein Hauptkörper im Agglutinin sich befindet, welcher sich fast ausschliesslich bei der untersuchten Reaktion betätigt, so dass die Einwirkung der andern Körper durch den Versuchsfehler verdeckt wird. Ebenso verhält sich das Tetanolysin bei den hämolytischen Versuchen in seinen Bindungsverhältnissen mit dem Tetanusantitoxin wie ein einheitlicher Körper, obgleich im Tetanusgift nicht weniger als vier verschiedene giftige Körper nachgewiesen sind. Wenn alle die in den Sera befindlichen Körper sich in messbarem Grade bei jeder einzelnen Reaktion bemerklich machten, so wäre eine quantitative Berechnung der betreffenden Bindungsverhältnisse fast unmöglich.

[1]) Eisenberg und Volk bezeichnen unter dem Namen Absorptionskoeffizient das Verhältnis $C : (C + B)$.

Über kritische Temperaturen der Lösungen[1].

Von

M. Centnerszwer.

(Mit 14 Figuren im Text.)

Inhalt:

I. Allgemeines.

1. Aufgabe.

Seitdem im Jahre 1822 Cagniard de la Tour[2]) zum ersten Male die kritischen Erscheinungen im Rohrlauf eines Gewehres, und kurz darauf Brewster[3]) dieselben an Kristalleinschlüssen[4]) beobachtet hatte, wandte die physikalisch-chemische Forschung diesem Problem eine unausgesetzte Aufmerksamkeit zu. Die grundlegenden Arbeiten von Andrews[5]) und von Mendelejew[6]) haben eine stattliche Reihenfolge experimenteller wie theoretischer Untersuchungen hervorgerufen, welche ihren Gipfelpunkt in der allgemeinen Theorie des Gas- und Flüssigkeitszustandes von van der Waals[7]) erreicht haben. Trotzdem darf dieses Gebiet wohl kaum als ein abgeschlossenes betrachtet werden, und so hat denn auch die neueste Zeit eine Reihe von interessanten Problemen nach den Eigenschaften der Stoffe im kritischen Zustand

---

[1]) Vorgelegt der Russischen physiko-chemischen Gesellschaft in der Sitzung vom 11. September 1903.

[2]) Ann. Chim. Phys. (2) **21**, 127. 178 (1822); **22**, 140 (1823).

[3]) Edinb. Phil. Journ. **9**, 94. 268. 400 (1823). — Schweigger, Journ. f. Chem. u. Phys. **40**, 177 (1824).

[4]) Auf die Bedeutung Brewsterscher Beobachtungen hat vor kurzem Zawidzki hingewiesen: Wiadomósci matematyczne, Warschau, **5**, 224 (1901).

[5]) Phil. Trans. **159**, II, 583 (1869). — Pogg. Ann., Ergänzungsbd. **5**, 64 (1871).

[6]) Lieb. Ann. **119**, 1 (1861). [7]) Kontinuität, Leipzig 1881.

auftauchen lassen: nach ihrer Dichte, ihrem Lösungs- und Ionisierungsvermögen beim Übergang aus dem flüssigen in den Gaszustand u. a.

Unter diesen Problemen schienen diejenigen, welche sich auf das Verhalten der Lösungen im kritischen Zustand beziehen, speziell die Frage nach den kritischen Temperaturen, Drucken und Volumen der Lösungen, das grösste Interesse zu bieten. Denn einerseits versprach die Untersuchung der Lösungen in einem Gebiet, wo die einfachen, von van 't Hoff entdeckten Gesetze mit den Gasgesetzen identisch werden, für die Theorie der Lösungen von einigem Interesse zu sein; anderseits schloss eine Erforschung des Einflusses gelöster Substanzen auf den kritischen Zustand die Wahrscheinlichkeit in sich — auch zur weitern Aufklärung dieses merkwürdigen Zustandes selbst einen Beitrag zu liefern[1]).

Ich folgte daher gern einer freundlichen Anregung von Professor Walden, die experimentelle Beantwortung der oben bezeichneten Frage in Angriff zu nehmen, und werde im folgenden über die Ergebnisse der ersten, auf die Bestimmung der kritischen Temperatur gerichteten Versuche berichten.

Doch ehe ich zur Darlegung der Einzelheiten schreite, sei es mir gestattet, die allgemeine Frage zu streifen:

2. Wie verhalten sich die Lösungen oberhalb der kritischen Temperatur des Lösungsmittels?

Löst man in einem Lösungsmittel, dessen kritische Temperatur verhältnismässig niedrig liegt, eine schwer flüchtige Substanz auf und erwärmt die homogene Lösung bis auf die kritische Temperatur des Lösungsmittels und darüber hinaus, so darf man vermuten, dass die gelöste Substanz vor dem Erreichen des kritischen Zustandes ausfallen müsste. Denn der Dampfdruck der gelösten Substanz soll nach unserer Voraussetzung bei der kritischen Temperatur des Lösungsmittels unmessbar klein sein; anderseits kann der gelöste Stoff bei und oberhalb der kritischen Temperatur des Lösungsmittels nur in Dampfform mit dem Lösungsmittel ein homogenes System liefern. Zwar wirkt der erhöhte äussere Druck (die „Pressung") auch auf den Dampfdruck der Stoffe erhöhend ein[2]), aber dieser Einfluss kann nicht so gross sein, um dessen Betrag auf das Vielfache zu steigern[3]).

---

[1]) Insbesondere ist dabei in Aussicht genommen, über das Molekulargewicht der Salze im kritischen Zustand Aufschluss zu erhalten; siehe auch Seite 430.

[2]) Gibbs, Thermodynamische Studien, übersetzt von W. Ostwald, Seite 191. — W. Ostwald, Lehrbuch 2², 132. 363.

[3]) W. Ostwald, Diese Zeitschr. **23**, 373 (1897).

Indessen stehen die Tatsachen mit dieser Vermutung im Widerspruch: sie beweisen, dass Lösungen auch oberhalb der kritischen Temperatur des Lösungsmittels existenzfähig sind.

Als Entdecker dieser Tatsachen sind Hannay und Hogarth zu bezeichnen, welche ihre diesbezüglichen Beobachtungen im Jahre 1879 und 1880, zehn Jahre nach Andrews berühmter Entdeckung, der Königlichen Gesellschaft in London vorgelegt haben[1]).

Der Zweck ihrer Untersuchung war: einen weitern Beweis der von Andrews behaupteten Kontinuität der gasigen und flüssigen Formart zu liefern:

„Wenn man die Eigenschaft, feste Körper zu lösen, als eine besondere Eigentümlichkeit der Flüssigkeiten auffasst, so schien es uns notwendig, dass der feste Stoff beim Überschreiten des kritischen Zustandes ausfallen müsste; tritt aber keine Ausscheidung auf, so ist dadurch ein weiterer Beweis der völligen Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes geliefert.“

Die Tatsachen bestätigten ihre Vermutung. Sie fanden, dass folgende Körper in verschiedenen Lösungsmitteln oberhalb des kritischen Punktes in Lösung gehalten werden.

Tabelle 1.

Gelöster Stoff	Lösungsmittel	Bemerkungen
KJ	in Äthylalkohol	löslich bis 350°
KBr	„	
$CaCl_2$	„	Bildung zweier flüssiger Schichten, welche bei höherer Temperatur verschwinden
$CoCl_2$	„	
$FeCl_3$	„	oberhalb 260° findet eine chemische Veränderung statt
$FeCl_3$	in Äther	unter chemischer Veränderung
S	in CS_2	
Se	„	unter chemischer Veränderung
As	„	unter chemischer Veränderung
Kautschuk	in Petroleumäther	
Na	in NH_3	unter chemischer Veränderung

Auch wollen die beiden Beobachter Alkalimetalle, speziell Na in auf ca. 1000 Atmosphären komprimiertem Wasserstoff gelöst haben, da jedoch diese Tatsache nicht direkt gesehen, sondern aus dem Angriff des Gases auf Quecksilber geschlossen wurde, — was ebenso gut durch die Flüchtigkeit des Quecksilbers und des Natriums erklärt werden kann, — so mag sie vorläufig als zweifelhaft dahingestellt werden.

---

[1]) Hannay und Hogarth, Proc. Roy. Soc **29**, 324 (1879); **30**, 178 (1880); Chem. News **41**, 103 (1880). — Hannay, Proc. Roy. Soc. **30**, 484 (1880).

Wie wird nun die kritische Temperatur und der kritische Druck des Lösungsmittels durch die Auflösung eines festen, schwer flüchtigen Körpers beeinflusst? Die Antwort auf diese Frage können folgende Zahlen[1]) bringen:

Tabelle 2.

	Kritische Temperatur	Kritischer Druck
Reiner Alkohol	234·3°	64·5 Atmosphären
Gesättigte Lösung von *KJ*	235·1°	65·8 „

Daraus wird der Schluss gezogen, dass **der kritische Punkt des Lösungsmittels durch Auflösung eines festen Stoffes erhöht wird.** Die Erhöhung ist nicht gross, doch wird dieser Umstand durch die geringe Löslichkeit des Salzes in Alkohol[2]) ganz sachgemäss erklärt.

Auch über die Farbe der Lösungen haben die beiden Verfasser höchst interessante Versuche angestellt: eine Lösung des wasserfreien Kobaltchlorids in Alkohol wurde in ein Rohr eingeschmolzen und ihr Spektrum während der Erwärmung beobachtet. „No change could be detected in its passage through the critical point, and a careful comparison of the spectra of the same solution at 15° and at 300° showed no difference beyond the fainter and more nebulous character of the bands caused by expansion"[3]).

Ein ähnliches, ja sogar noch deutlicheres Resultat wurde mit einer alkoholischen Lösung des „Zersetzungsprodukts des Chlorophylls durch Säuren" erhalten.

Da nun die Löslichkeitsversuche bei Temperaturen ausgeführt sind, welche bis 150° oberhalb der kritischen Temperatur liegen, bei Temperaturen also, wo bei den meisten Körpern „der plötzliche Volumabfall, welcher der Siedelinie entspricht", sich gar nicht mehr bemerkbar macht, so wird daraus der Schluss gezogen, dass **feste, schwer flüchtige Körper in Gasen tatsächlich löslich sind.**

Hannay hoffte, auf diese Weise durch Überführung des Kohlenstoffs in den Gaszustand künstliche Diamanten herstellen zu können, doch führten diese Versuche[4]), wie auch viele andere, nicht zum erwünschten Erfolg.

---

[1]) Proc. Roy. Soc. **30,** 485 (1880).

[2]) In der Kälte enthält die gesättigte Lösung ca. 2½ % (Hannay und Hogarth, Proc. Roy. Soc. **30,** 184. 1880).

[3]) Proc. Roy. Soc. **30,** 185 (1880).

[4]) Proc. Roy. Soc. **30,** 188. 450 (1880).

Die bedeutende Entdeckung von Hannay und Hogarth hat bei den Zeitgenossen nicht die entsprechende Beachtung gefunden. Von verschiedenen Seiten[1]) wurden gegen die Deutung der Ergebnisse Einwände erhoben, die jedoch im Grunde auf Missverständnissen beruhten.

Im Jahre 1880 versuchte O. Straus[2]) die kritischen Temperaturen von Lösungen des schwefelsauren Chinins und äthylschwefelsauren Kaliums in Äther zu bestimmen, jedoch scheiterten die Versuche an der chemischen Veränderung der Lösungen beim Erwärmen.

Erst im Jahre 1889 wurde die Frage nach dem Lösungsvermögen der Gase von Cailletet und Colardeau[3]) wieder aufgenommen, und zwar in der Absicht, einen Nachweis des Fortbestehens des flüssigen Zustandes oberhalb der kritischen Temperatur zu liefern[4]). Sie fanden, dass sich Jod in flüssigem Kohlendioxyd reichlich löst, und dass die Lösung oberhalb der kritischen Temperatur beständig bleibt. Dabei ist das Absorptionsspektrum des Jods sowohl unterhalb wie oberhalb der kritischen Temperatur dasselbe: die dem gasförmigen Jod eigentümlichen Kannelierungen fehlen vollständig. Erwärmt man eine Röhre mit der Jodlösung, so beobachtet man, dass der Dampf bis zur kritischen Temperatur farblos bleibt; ist der Meniskus verschwunden, so verbreitet sich allmählich auch die Färbung in den obern Teil der Röhre. Daraus wird gefolgert, dass das flüssige Kohlendioxyd (welches allein Jod aufzulösen vermag) oberhalb 31° existenzfähig ist.

Es ist interessant, die Arbeit von Cailletet und Colardeau mit derjenigen von Hannay und Hogarth zu vergleichen, um zu sehen, wie eine und dieselbe Tatsache als Stütze zweier entgegengesetzter Hypothesen angesehen werden kann.

Die Versuche von Cailletet und Colardeau sind durch Villard[5]) ins richtige Licht gerückt worden. Er zeigte, dass, wenn man festes Jod im obern Teil der teilweise mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Röhre abscheidet, die Erscheinung sich umkehrt: der Dampf erscheint

---

[1]) Ramsay, Proc. Roy. Soc. **30**, 326 (1880); bekanntlich hat sich Ramsay später zu der Andrewsschen Theorie bekannt (Diese Zeitschr. **14**, 486. 1894). — Vergl. auch: Diese Zeitschr. **44**, 378 (1903); Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 621 (1903); Pawlewski, Kosmos, Lwów (1882) **7**, 10.

[2]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **12**, 207 (1880); Beibl. **7**, 676.

[3]) Compt. rend. **108**, 1280 (1889); Ann. Chim. Phys. (6) **18**, 269; vergl. auch Cailletet und Hautefeuille, Compt. rend. **92**, 840 (1881).

[4]) Ramsay, Proc. Roy. Soc. **30**, 323 (1880); Phil. Mag. (5) **16**, 118 (1883); Jamin, Compt. rend. **96**, 1448; **97**, 10 (1883).

[5]) Journ. de Phys. (3) **3**, Octobre 1894; Compt. rend. **120**, 182 (1895); Ann. Chim. Phys. (7) **10**, 409 (1897).

gefärbt, und zwar stärker als die Flüssigkeit. Sorgt man aber für eine Durchrührung des Inhalts, so bemerkt man, dass beide Phasen gefärbt erscheinen: unterhalb 31° ist die Farbe der flüssigen Phase stärker, bei der kritischen Temperatur gleicht sie sich aus. Weiter wird angeführt, dass sogar unterhalb der Maximaltension Kohlensäuredampf Jod aufzulösen im stande ist, und zwar bei Temperaturen, welche 10° unterhalb der kritischen liegen: „Dans aucun cas le spectre d'absorption soit du liquide, soit de la vapeur, ne présente les cannelures caractéristiques de l'iode gazeux; ce dernier parait donc bien être à l'état de véritable dissolution dans la vapeur, même non saturée."

In einer spätern Veröffentlichung hat Villard[1]) weitere interessante Tatsachen für das Lösungsvermögen komprimierter Gase und Dämpfe beigebracht. Insbesondere hat er gezeigt, dass diese Eigenschaft auch den sogenannten permanenten Gasen zukommt: so löst Sauerstoff unter einem Druck von 300 Atmosphären das Sechsfache derjenigen Menge Brom, welche ihrem Dampfdruck bei derselben Temperatur entspricht. Das Lösungsvermögen des Wasserstoffs ist geringer. Sehr ausgesprochen ist dagegen die Fähigkeit des komprimierten Methans, schwer flüchtige Kohlenwasserstoffe (z. B. Kampfer) aufzulösen. Durch diese Untersuchung ist also die Löslichkeit verschiedener Stoffe in Gasen ganz ausser Zweifel gesetzt[2]).

Was nun den Einfluss der gelösten Stoffe auf den kritischen Punkt, speziell auf die kritische Temperatur der Lösungsmittel anbetrifft, so hat Knietsch[3]) und später, unabhängig von ihm, Pictet und Altschul[4]) darauf hingewiesen, dass dieser Einfluss tatsächlich ein enormer ist, und dass infolgedessen die Bestimmung der kritischen Temperatur sich vorzüglich als ein „Kriterium der chemischen Reinheit" eignet. So finden z. B. Pictet und Altschul folgende kritische Temperaturen (ϑ_0) (siehe Tabelle 3).

Die Verunreinigung kann also die kritische Temperatur ebenso gut erhöhen, wie auch erniedrigen. Es sei jedoch bemerkt, dass so be-

---

[1]) Journ. de Phys. (3) **5,** 453 (1896); Diese Zeitschr. **23,** 373 (1897) (Ref. von Ostwald); vergl. auch Ann. Chim. Phys. (7) **11,** 289 (1897). Eine Bemerkung von Guillaume zu diesem Gegenstand, Séances de la Soc. Franç. de Physique (1896) pag. 243.

[2]) Schiller, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **29,** 7 (1897); Wied. Ann. **53,** 396 (1894); **60,** 755 (1897). — Smits, Zeitschr. f. Elektrochemie **9,** 663 (1903).

[3]) Lieb. Ann. **259,** 116 (1890); Diese Zeitschr. **16,** 731 (1895).

[4]) Diese Zeitschr. **16,** 26 (1895); Compt. rend. **120,** 43 (1895).

Tabelle 3.

Stoff	ϑ_n
$CHCl_3$ (rein)	258·8°
+ Spur Alkohol	255
C_2H_5Cl (rein)	181·8
+ Spur Alkohol	187·8
Pentan (rein)	201·0
(käuflich)	199·5

deutende Unterschiede (nach Untersuchungen von Straus und Pawlewski, auf die wir später eingehen werden) nur dann zu erwarten sind, wenn die kritische Temperatur der „Verunreinigung" sich von derjenigen des zu untersuchenden Stoffes wesentlich unterscheidet. Ist dieses nicht der Fall, so wird wohl das Kriterium im allgemeinen versagen. Aus den weiter unten mitzuteilenden Versuchen kann ein anderes Kriterium der „chemischen Reinheit" hergeleitet werden, welches in der Untersuchung des Einflusses, den die Füllung der Versuchsröhren auf das Resultat ausübt, beruht.

Kurz darauf veröffentlichte Pictet[1]) die Resultate einiger gemeinschaftlich mit Altschul ausgeführter Versuche über kritische Temperaturen von Lösungen fester Körper:

Tabelle 4.

Lösungsmittel	Gelöster Stoff	Konzentration	Kritische Temperatur	Erhöhung
Äther	Borneol	2 %	197°	8°
„	Cineol	2	193	4
„	Terpinol	2	197	8
„	Borneol	45	296	107
„	Phenol	2	201	12
„	Guajakol	2	195	6
„	Jod	3¹/₃	193	5
Chloräthyl	Borneol	2	191	10

Auch eine Lösung von Alizarin in Alkohol wurde untersucht: unterhalb der kritischen Temperatur blieb der Dampf farblos; bei 240° verschwand der Meniskus, und die Färbung verbreitete sich schnell durch das ganze Rohr. (Nach Analogie mit den Versuchen von Villard wird man die Farblosigkeit des Dampfes einer ungenügenden Durchmischung des Inhalts zuschreiben.) Diese Erscheinungen werden auch von Pictet zu Gunsten seiner im Jahre 1877 aufgestellten Hypothese vom Fortbestehen kleiner flüssiger Teilchen im Dampf oberhalb der kritischen Temperatur gedeutet.

[1]) Compt. rend. **120**, 64 (1895).

Durch die oben erwähnten Versuche wird nun Knietsch zu der folgenden Fragestellung veranlasst:

„Es drängt sich die interessante Frage auf, ob nicht die Veränderung der kritischen Temperatur irgend eines Lösungsmittels durch eine andere Substanz ebenso einer Gesetzmässigkeit unterliegt und ein Mittel zur Bestimmung der Molekulargrösse einer Substanz an die Hand gibt, wie dies in so fruchtbarer Weise von Raoult für den Schmelzpunkt der Essigsäure u. s. w. nachgewiesen worden ist.“

Die Antwort auf diese Frage ist in den weiter unten mitzuteilenden Versuchen gegeben.

Schliesslich sei noch einiger Versuche gedacht, welche in allerletzter Zeit zur Beantwortung der Frage nach dem Verhalten der Lösungen bei und oberhalb der kritischen Temperatur von verschiedenen Seiten unternommen worden sind. Es sind das die Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen bei hohen Temperaturen.

Franklin und Kraus[1]) untersuchten das Leitvermögen der Lösungen des Schwefels und einiger Salze in flüssigem Ammoniak bei hoher Temperatur: auch sie bemerkten gar keine Ausscheidung der gelösten Substanzen bei Erhöhung der Temperatur, während das Leitvermögen dabei beträchtlich sinkt; jedoch ist die Leitfähigkeit beim Schwefel auch oberhalb der kritischen Temperatur merklich. In einer frühern Arbeit[2]) haben sie beobachtet, dass viele Stoffe (meist Nichtelektrolyte), welche bei niederer Temperatur in Ammoniak kaum löslich sind, bei höherer Temperatur mit Leichtigkeit aufgelöst werden.

Auch Hagenbach[3]) findet die Lösungen einiger Salze in flüssigem Schwefeldioxyd bei kritischer Temperatur leitend, während Walden und Centnerszwer[4]) auf Grund ihrer Versuche zu dem Resultat kommen, „dass die Leitfähigkeit der Lösungen, wie die Oberflächenspannung, Verdampfungswärme und andere für den flüssigen Zustand charakteristischen Eigenschaften, beim kritischen Punkt praktisch gleich Null wird.“

Der Grund für diese scheinbare Diskrepanz der Versuchsergebnisse liegt offenbar in der ungleichen Empfindlichkeit der angewandten Methoden: während Hagenbach mit einem empfindlichen Galvanometer

[1]) Amer. Chem. Journ. **24**, 89 (1900).
[2]) Amer. Chem. Journ. **20**, 820 (1898).
[3]) Physik. Zeitschr. **1**, 481 (1900); Drud. Ann. **5**, 276 (1901); **8**, 568 (1902); vergl. auch Eversheim, Drud. Ann. **8**, 539 (1902); Physik. Zeitschr. **503** (1903).
[4]) Diese Zeitschr. **39**, 549 (1902).

gearbeitet hat, benutzten die zuletzt genannten Verfasser die gewöhnlich für Elektrolyte angewandte Wheatstonesche Brückenkombination mit dem Telephon.

Jedenfalls scheint es keinem Zweifel zu unterliegen, dass die molekulare Leitfähigkeit der Lösungen mit der Temperatur stark abnimmt und sich einer Grenze nähert, welche, wenn nicht gleich Null, so doch nicht weit von demjenigen Wert liegt, welcher als den reinen Lösungsmitteln in flüssigem, bezw. gasförmigem Zustand zukommend erkannt worden ist.

3. Kritische Erscheinungen an Gemischen.

Obgleich das Studium der Gemische ausserhalb des Rahmens unserer Versuche fällt, welche speziell auf eine Untersuchung der Lösungen gerichtet sind, so bieten doch beide Gruppen so viele gemeinschaftliche Merkmale, dass ein kurzes Eingehen auf das Verhalten der Gemische im kritischen Zustand zum Verständnis der kritischen Erscheinungen der Lösungen als unbedingt notwendig erscheint. Bilden doch Lösungen nur einen Spezialfall der Gemische, einen Spezialfall allerdings, in welchem, infolge der Elimination gewisser Grössen, die Tatsachen sich einfacher gestalten und leichter einer thermodynamischen Behandlung zugänglich werden. In der Wirklichkeit ist aber im gegebenen Fall das Studium der Gemische demjenigen der Lösungen vorangeeilt, und gerade die Arbeiten der letzten Zeit (s. w. u.) haben auf diesem Gebiete zu einer vollkommenen Aufklärung der Verhältnisse geführt[1]).

Schon Andrews hat sich in seinen klassischen Arbeiten nicht auf reine Flüssigkeiten beschränkt, sondern unterzog auch einige Gemische von Kohlendioxyd und Stickstoff einer eingehenden Untersuchung[2]) auf ihr Verhalten bei der Kondensation in der Nähe des kritischen Punktes.

Noch ehe die Andrewssche Arbeit der Öffentlichkeit übergeben wurde[3]), haben sich Cailletet[4]) und van der Waals[5]) mit den kritischen Erscheinungen der Gemische beschäftigt. Dabei sind sie auf

[1]) Vollständige Literatur über diese Frage siehe bei Caubet, Diese Zeitschr. **40**, 265 (1902).

[2]) Phil. Mag. (5) **1**, 78 (1876); Proc. Roy. Soc. **24**, 455 (1876); **40**, 254 (1886); Phil. Trans. **178**, 45 (1887).

[3]) Nach dessen Tode durch Stokes im Jahre 1886.

[4]) Compt. rend. **90**, 210 (1880) und Hautefeuille, Compt. rend. **92**, 901 (1881); **96**, 1448 (1883).

[5]) Kontinuität, Leipzig 1881, Seite 143.

ein höchst auffallendes Phänomen gestossen, welches lange Zeit unaufgeklärt blieb und zu verschiedenen Deutungen[1]) Anlass gegeben hat. Komprimiert man nämlich ein Gasgemisch isotherm in einem bestimmten Temperaturintervall, so erscheint bei einem gewissen Druck der erste Tropfen der flüssigen Phase; diese Phase wächst dann bei steigender Temperatur, erfüllt aber nicht das ganze Rohr, sondern erreicht ein Maximum und vermindert sich dann, um bei einem bestimmten höhern Druck zu verschwinden. Das Umgekehrte ereignet sich bei einer Expansion. Diese Erscheinungen der Verdampfung bei Druckerhöhung und der Verflüssigung bei Druckverminderung wurden später von Kuenen[2]) mit dem Namen der „retrograden Kondensation" bezeichnet.

Im Jahre 1880 bestimmte O. Straus[3]) die kritischen Temperaturen der Gemische von Alkohol und Äther. Er fand, dass die kritischen Temperaturen der Gemische zwischen denjenigen der Komponenten liegen und sich aus den letztern nach der Mischungsregel berechnen lassen. Sind α und β die Volume der zur Mischung verwendeten Flüssigkeiten, τ_1 und τ_2 ihre kritischen Temperaturen, so lässt sich die kritische Temperatur der Mischung T_r nach der Formel berechnen:

$$T_r = \frac{\alpha\tau_1 + \beta\tau_2}{\alpha + \beta}.$$

Auf Grund dieser Formel ist es dem Verfasser später gelungen[4]), aus Beobachtungen über kritische Temperaturen einiger Gemische von Alkohol mit Wasser die kritische Temperatur des letztern vorauszusagen.

Kurz darauf wurde Pawlewski[5]) durch eigens ausgeführte Messungen zu derselben Beziehung geführt und fand sie an einer Reihe von Gemischen (Alkohol und Äther, Amylen und Äther, Alkohol und Benzol u. a.) gut bestätigt.

Dieselbe Beziehung wurde dann später mehrfach auf ihre Gültigkeit geprüft. Während Ansdell[6]), van der Waals[7]), Galitzin[8]) und

[1]) Jamin, Compt. rend. **96,** 1448 (1883); **97,** 10 (1883). — Cailletet und Colardeau, Compt. rend. **108,** 1280. — van der Waals, Arch. néerl. **24,** 54 (1892). — Kuenen, Arch. néerl. **26,** 374 (1893).

[2]) Loc. cit.

[3]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **12,** 207; Beibl. **6,** 282 (1881).

[4]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **14,** 511 (1882); Beibl. **7,** 676 (1882).

[5]) Kosmos (Lwów) **6,** 498 (1881); **7,** 16 (1882). — Ber. d. d. chem. Ges. **15,** 460 (1882), im Auszug.

[6]) Proc. Roy. Soc. **34,** 113 (1882); Beibl. **7,** 257 (1882).

[7]) Kontinuität, Leipzig 1881, Seite 142.

[8]) Wied. Ann. **41,** 623 (1890).

Ramsay[1]) bedeutende Unterschiede zwischen den gefundenen und den nach der oben angegebenen Formel berechneten Werten fanden, und zwar in dem Sinne, dass die beobachteten Werte immer unterhalb der theoretischen sich befinden, kommt C. G. Schmidt[2]) auf Grund einer ausgedehnten Reihe von Messungen zu dem Schluss, dass die Regel von Straus und Pawlewski sich bestätigt; die Differenzen sind teils positiv, teils negativ und werden einerseits Versuchsfehlern, anderseits einer Zersetzung der angewandten Substanzen zugeschrieben. Auch O. Chwolson[3]) nimmt unter Vorbehalt die Gültigkeit dieser Regel an.

Ein weiterer Fortschritt in dieser Angelegenheit ist von theoretischen Gesichtspunkten ausgegangen, welche von van der Waals[4]) auf Grund der Erweiterung seiner bekannten Zustandsgleichung auf Flüssigkeitsgemische und auf Grund der Form der sogenannten Ψ-Fläche, von Duhem[5]) auf Grund des thermodynamischen Potentials und der Gibbsschen Ideen abgeleitet worden sind[6]). Das Gemeinschaftliche und Bedeutungsvolle beider Gesichtspunkte ist, dass sie sich nicht auf einzelne Zustände beschränken, sondern die Gesamtheit der Erscheinungen, meist unter Zuhilfenahme graphischer Methoden übersehen lassen.

van der Waals' Arbeiten haben Kuenen[7]) veranlasst, in einer Reihe von Untersuchungen[8]) die Isothermen und Kondensationserscheinungen der Gemische an einzelnen Beispielen zu studieren. In experimenteller Hinsicht ist von Kuenen ein bedeutender Fortschritt durch die Anwendung des sogenannten Kuenenschen Rührers erreicht worden, dank welcher viele der widerspruchsvollen Beobachtungen der frühern Verfasser[9]) als durch Verzögerungen verursacht sich erwiesen haben. Die Regel von Straus und Pawlewski findet er nicht bestätigt und be-

---

[1]) Proc. Roy. Soc. **31,** 194 (1880).

[2]) Lieb. Ann. **266,** 266 (1891).

[3]) Lehrbuch d. Physik **3,** 599, St. Petersburg 1899.

[4]) Arch. néerl. **24,** 1 (1891); Diese Zeitschr. **5,** 133 (1890); Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, II. Teil, Leipzig 1900.

[5]) Traité de mécanique chimique 4, Paris 1899.

[6]) Eine Auseinandersetzung über die Unterschiede beider Ansichten siehe bei Caubet, Diese Zeitschr. **40,** 263 (1902) und Kuenen, Diese Zeitschr. **41,** 43 (1902).

[7]) Arch. néerl. **26,** 354 (1893); Diese Zeitschr. **11,** 1 (1893).

[8]) Diese Zeitschr. **24,** 4 (1897); **27,** 4 (1898). — Kuenen und Robson, Diese Zeitschr. **28,** 2 (1899); Phil. Mag. (6) **4,** 149 (1902).

[9]) Pictet, Compt. rend. **100,** 329 (1885). — Wróblewski, Wied. Ann. **26,** 134 (1885). — Dewar, Proc. Roy. Soc. **30,** 538 (1880).

merkt, dass sich aus der van der Waalsschen Theorie ein derartiges Gesetz nicht ergibt.

Die Duhemsche Auffassung hat sich Caubet[1]) zu eigen gemacht: er hat an drei Systemen: Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd und Methylchlorid, Methylchlorid und Schwefeldioxyd eine systematische Untersuchung ausgeführt und die hier obwaltenden Verhältnisse mit bewundernswerter Klarheit auseinandergesetzt.

Wir werden in der Folge von den Darlegungen von Caubet öfters Gebrauch machen, wo es gilt, einen Anschluss des Verhaltens der Lösungen an den allgemeinen Fall der Gemische zu gewinnen.

4. Methode.

Es handelte sich zunächst um die Ausarbeitung einer Methode zur exakten Messung der kritischen Temperatur. Denn es sollten Temperaturdifferenzen gemessen werden, und, da vorauszusehen war, dass die Verhältnisse in verdünnten Lösungen sich am einfachsten gestalten werden, so musste man von der Methode verlangen, dass sie auch geringe Temperaturdifferenzen mit genügender Genauigkeit zu bestimmen gestattet.

Dabei kam es an auf:

1. Die Beschränkung der Verunreinigungen des Lösungsmittels auf ein Minimum, da bekannt war[2]), ein wie scharfes Reagens auf die unvermeidlichen Verunreinigungen die kritische Temperatur bildet. Über die Reinigung der angewandten Lösungsmittel werden im speziellen Teil Angaben gemacht werden. Hier sei nur erwähnt, dass zur Kontrolle der Unveränderlichkeit des Lösungsmittels seine kritische Temperatur am Anfang jeder Versuchsreihe besonders bestimmt wurde (siehe Tabellen).

2. Die Temperaturkonstanz des Bades. Luftbäder (wie sie in bequemer Ausführung z. B. von Altschul[3]) angewandt wurden) entsprechen dieser Bedingung nicht genügend[4]) infolge der geringen Wärmeleitfähigkeit und der geringen Wärmekapazität der Luft. Es kamen deshalb ausschliesslich Flüssigkeitsbäder zur Anwendung, welche durch einen stromumflossenen Draht erwärmt wurden.

---

[1]) Compt. rend. **130,** 167. 828 (1900); **131,** 108. 1200 (1900); **132,** 128 (1901); Diese Zeitschr. **40,** 257 (1902); Thèse, Paris 1901.

[2]) Knietsch, Lieb. Ann. **259,** 116 (1890); Diese Zeitschr. **16,** 731 (1895). — Pictet und Altschul, Diese Zeitschr. **16,** 26 (1895).

[3]) Diese Zeitschr. **11,** 577 (1893).

[4]) Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, Leipzig 1902, Seite 183.

3. Die genaue Bestimmung der Temperatur. Angewandt wurden: zwei Thermometer mit variabler Quecksilberfüllung in $^1/_{20}{}^0$ geteilt, deren jedes eine Skala von 8^0 umfasste (Nr. 1 und 2), von Kähler und Martini in Berlin, ein Thermometer von 100—150°, in $^1/_{10}{}^0$ geteilt (Nr. 3), von Götze in Leipzig, und ein ebensolches von Götze für Temperaturen von 150—200° (Nr. 4). Sie wurden alle mit einem von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt in Berlin geprüften, in $^1/_2{}^0$ geteilten Normalthermometer verglichen. Jedoch wurde die Korrektur nur an den Daten für die kritische Temperatur der reinen Lösungsmittel angebracht, weil die Ablesungsfehler an dem Normalthermometer beträchtlich grösser als diejenigen an den angewandten Thermometern Nr. 1—4 waren, und weil es sich hier um Differenzbestimmungen, nicht um absolute Messungen handelte. Der Veränderlichkeit des Volumens des Thermometergefässes wurde aber durch die jedesmalige Wiederholung der Bestimmung an reinem Lösungsmittel genügend Rechnung getragen. Da die Thermometer zu lang waren, um völlig in das Bad versenkt zu werden, so wurden sie nur so weit eingesenkt, dass der Meniskus bei der abzulesenden Temperatur sich gerade etwas oberhalb des obern Randes des Bades befand. Tut man das nicht und lässt auch den Meniskus ins Bad eintauchen, während der obere Teil der Thermometerröhre aus demselben herausragt, so destilliert Quecksilber herauf, was die Genauigkeit der Messungen völlig illusorisch macht. Die im gegebenen Fall sehr geringe, aber recht unsichere Korrektur für den herausragenden Faden wurde unterlassen, da es sich um Differenzbestimmungen handelte.

4. Eine ständige Durchrührung des Inhalts. Durch die Untersuchungen von Fürst Galitzine und Wilip[1]) und noch in neuester Zeit durch die eleganten Versuche von J. Traube[2]) ist das eigentümliche Phänomen nachgewiesen worden, dass bei und selbst mehrere Grade oberhalb der kritischen Temperatur ruhende Flüssigkeiten in verschiedenen Schichten Dichteunterschiede von 14% bis zu 35% und sogar noch viel mehr aufweisen können; bei guter Durchrührung verschwinden die Unterschiede, und die Röhre ist nunmehr mit einer homogenen Substanz erfüllt. Wenn nun diese Tatsachen in Anwendung auf reine Substanzen es völlig plausibel erscheinen lassen, dass „die Temperatur des wirklichen Erscheinens des

---

[1]) B. Galitzine, Wied. Ann. **50**, **540** (1893). — Galitzine und Wilip, Bull. Acad. St. Pétersb. (5) **11**, **117** (1899).

[2]) V. Internationaler Kongress für angewandte Chemie, Berlin 1903, Sektion X. Traube und Teichner, Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 619 (1903).

Meniskus bei Abkühlung tiefer, und zwar beträchtlich tiefer liegen muss, als die wahre kritische Temperatur des Stoffes", und „folglich die optische Methode in ihrer gewöhnlichen Anwendung zu unrichtigen Werten der kritischen Temperatur führen muss"[1]), so gilt das in einem noch viel höhern Grade für die kritische Temperatur der Lösungen, wo durch eine oberflächliche Verdampfung ganz bedeutende Konzentrationsunterschiede hervorgerufen werden müssen, welche ihrerseits die kritische Temperatur enorm beeinflussen[2]).

5. Die richtige Füllung der Röhrchen. Für reine Substanzen ist bekannt[3]), dass die Menge des in das Versuchsrohr eingeführten Stoffes einen bestimmten, wenn auch oft unmerkbar geringen[4]) Einfluss auf die Temperatur des Verschwindens und Auftretens des Meniskus ausüben muss. Auch dieser Einfluss macht sich — wie die weiter unten mitgeteilten Versuche lehren[5]) — bei Lösungen in einem noch viel bedeutendern und oft unerwünschten Masse geltend, und zwar umso mehr, je konzentrierter die angewandten Lösungen sind. Daher wurde das Augenmerk darauf gerichtet, die Füllung so vorzunehmen, dass der Meniskus im mittlern Teil der Versuchsröhre zum Verschwinden kam. In den in der Folge mitgeteilten Versuchen ist die Menge des Stoffes im Verhältnis zum Volumen des Versuchsrohres angegeben, und auch die Art des Verschwindens und Auftretens der kritischen Erscheinung durch Pfeile angedeutet worden. Es hat sich bei der experimentellen Untersuchung erwiesen, dass dieser Einfluss der Füllung alle andern, unter 1. bis 4. genannten bei weitem überwiegt, und die durch seine Nichtberücksichtigung verursachten Fehler das Bild der obwaltenden Beziehungen völlig entstellen und somit die angestrebte Exaktheit der Methode — gerade in Bezug auf Lösungen — ganz illusorisch machen können. Zugleich ist diesem Einfluss gerade auch am schwersten Rechnung zu tragen: denn die Substanzmenge, welche erforderlich ist, um den Meniskus bei kritischer Temperatur im mittlern Teil der Röhre erscheinen zu lassen, wechselt je nach der Natur und der Konzentration des gelösten Stoffes. Eine

---

[1]) B. Galitzine, Wied. Ann. **50**, 544 (1893).

[2]) J. P. Kuenen, Arch. néerl. **26**, 354; Diese Zeitschr. **11**, 40 (1893).

[3]) A. Stoletow, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **25**, 303 (1893); **26**, 26 (1894); Phys. Rev. **2**, 44 (1892). — Siehe auch O. Chwolson, Lehrbuch d. Physik **3**, 596, St. Petersburg 1899.

[4]) Ramsay, Proc. Roy. Soc. **30**, 323 (1880); **31**, 194 (1880). — Hannay, Proc. Roy. Soc. **30**, 484 (1880). — Battelli, Ann. Chim. Phys. (6) **29**, 400. — Galitzine, loc. cit.

[5]) Siehe Seite 457.

systematische Untersuchung des Einflusses der Füllung auf die kritische Temperatur bei allen Substanzen und bei allen untersuchten Konzentrationen würde die Anzahl der Versuche fast ins unbegrenzte vermehren; sie wurde daher nur in einigen einzelnen Fällen streng durchgeführt, um den Charakter des Phänomens völlig ausser Zweifel zu setzen. In allen andern Fällen war man auf Probieren angewiesen, welches so lange fortgesetzt wurde, bis eine genügende Anzahl Versuche, welche der oben ausgesprochenen Bedingung genügten, vorhanden war.

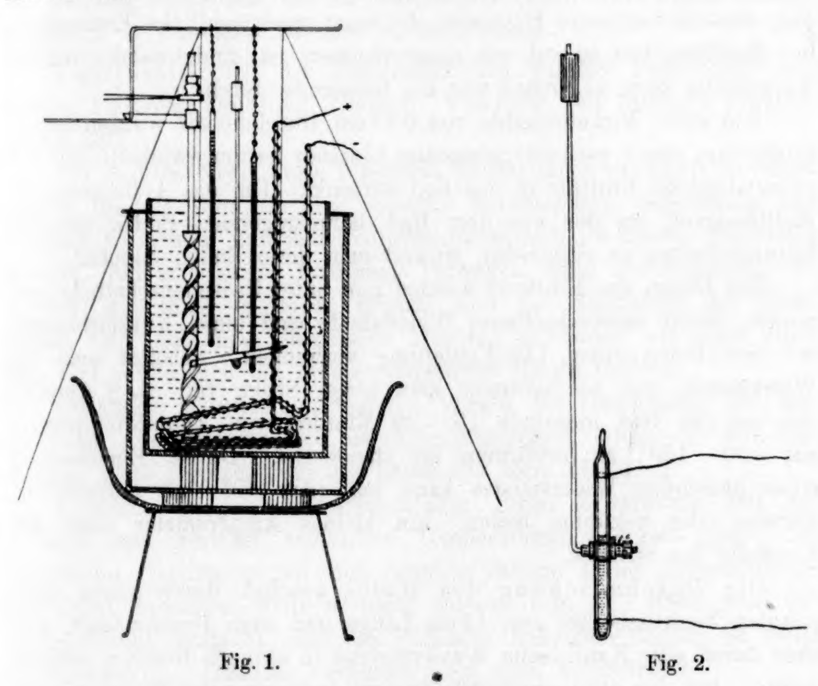


Fig. 1. Fig. 2.

5. Apparat.

Den oben ausgesprochenen Bedingungen kann folgender Apparat entsprechen (Fig. 1). Ein viereckiges Glasgefäss (Akkumulatorenglas[1])) von 15 cm Länge, 12 cm Breite und 22 cm Höhe wird mittels einer Korkunterlage in das weitere Gefäss von 21 cm Länge, 15 cm Breite und beliebiger Höhe so hineingesetzt, dass der Rand des innern Gefässes den Rand des äussern um ca. 2 cm überragt. Das äussere Gefäss ist mit einem Deckel aus Asbestpappe verschlossen, welcher einen den

[1]) Bei innerer Heizung des Bades vertragen dickwandige Gefässe die Erhitzung, ohne zu springen. Man kann sich auch weithalsiger Flaschen bedienen.

Dimensionen des innern Gefässes entsprechenden viereckigen Ausschnitt besitzt. Der Inhalt des innern Gefässes (Paraffinöl) dient als Bad, der Inhalt des äussern (Luft) als Wärme- und teilweise auch Explosionsschutz. Das Ganze steht in einer weiten Schüssel aus emailliertem Eisen, welche zur Aufnahme der Badflüssigkeit im Fall einer Explosion bestimmt ist.

Die Erwärmung geschieht durch den elektrischen Strom. Diese Erhitzungsart besitzt neben der leichten Regulierbarkeit und ausgezeichneten Wärmeverteilung noch den nicht zu unterschätzenden Vorzug, dass im Fall einer Explosion die sonst unvermeidliche Entzündung der Badflüssigkeit so gut wie ausgeschlossen ist: findet dabei auch ein Kurzschluss statt, so brennt nur die Sicherung durch.

8 m eines Nickelindrahts von 0·25 cm Durchmesser wurden spiralförmig um einen passend gebogenen Glasstab herumgewickelt, und der so entstandene Erhitzer in das Bad versenkt. Um das Anbrennen der Badflüssigkeit an den aus dem Bad herausragenden Enden des Erhitzungsdrahtes zu vermeiden, wickelt man diese Enden doppelt.

Die Enden des Erhitzers wurden nun unter Zwischenschaltung passender, leicht auswechselbarer Widerstände und eines Kurbelrheostats mit den Polen einer 110-Voltleitung verbunden. Schaltet man die Widerstände aus, so bekommt man einen Strom von ca. 8 Ampère, welcher das Bad innerhalb 15—20 Minuten von Zimmertemperatur auf 150—160° zu erwärmen im stande ist. Durch Einschaltung eines passenden Widerstandes kann man das Bad sich langsam erwärmen oder abkühlen lassen. Ein kleines Ampèremeter dient zur Kontrolle des Stromes.

Die Durchmischung des Bades geschah durch einen sogenannten Zentrumbohrer von 12 cm Länge und 3 cm Durchmesser, welcher durch eine Raabesche Wasserturbine in schnelle Rotation versetzt wurde. Bei der oben erwähnten äussern Isolierung des Bades war die Temperatur in den obern und untern Schichten, in der Mitte und an den Seiten völlig gleichmässig, wovon man sich durch besondere Versuche überzeugte.

Die Befestigung der Versuchsröhrchen. Durch einen kleinen Korkstopfen, *a*, wurde ein kurzes Glasrohr, *b*, von 6 mm innerm Durchmesser durchgeführt (Fig. 2). Das Glasrohr diente als Lager bei der Drehung des Versuchsröhrchens im Bade. Der Kork wurde an der Oberfläche mit einer quer durchlaufenden Rinne versehen, auf welche das Versuchsröhrchen zu liegen kam. Letzteres wurde mittels eines starken baumwollenen Fadens an den Kork angebunden. Der gebogene

Glasstab diente als Achse. Ein kleiner durchbohrter Kork, *c*, verhinderte das Herausrutschen des Röhrchens von der Achse, ohne jedoch die Drehung zu hemmen. An die beiden Enden des Versuchsröhrchens wurden zwei lange baumwollene Fäden angebunden. Sie dienten zur Drehung des Versuchsrohrs.

Thermometer. Im Bade befanden sich zwei Thermometer: das eine, ständig und in ganze Grade geteilt, diente zur annähernden Kenntnis der Temperatur. Das andere, genaue[1]), wurde nur während der Messung eingesenkt, um die Wahrscheinlichkeit eines durch etwaige Explosion verursachten Bruches zu vermindern.

Badflüssigkeit. Als Badflüssigkeiten wurden angewandt: gesättigte Chlorcalciumlösung, Glyzerin, Vaselinöl und flüssiges Paraffin (Paraffinöl).

Die Badflüssigkeit muss folgenden Bedingungen genügen: sie muss schwer flüchtig sein, da eine schnelle Verdampfung bedeutende Abkühlung verursacht und den Temperaturausgleich im Innern des Bades hindert, und andauernde Erhitzung vertragen, ohne undurchsichtig zu werden; sie muss chemisch neutral und ein Nichtleiter der Elektrizität sein, falls man elektrische Heizung anwendet; sie muss billig sein und schliesslich bei Zimmertemperatur flüssig bleiben.

Gesättigte Chlorcalciumlösungen kamen bei Gasheizung zur Anwendung. Sie erwiesen sich als völlig ungeeignet, infolge der Krustenbildung beim Erhitzen und des Erstarrens beim Abkühlen.

Glyzerin ist sehr widerstandsfähig gegen Erwärmung mit der Flamme und verträgt andauernd Temperaturen oberhalb 200°; für elektrische Heizung eignet sich dasselbe infolge seiner Eigenleitfähigkeit nicht, besonders wenn es nicht äusserst rein ist. Dabei wird der Nickelindraht zerstäubt, und die erhaltene kolloidale Lösung ist völlig undurchsichtig. Dasselbe Verhalten zeigt auch Platindraht.

Vaselinöl (aus russischer Naphta) kann für Temperaturen von 140° bis 150° gut dienen. Bei höhern Temperaturen wird es innerhalb sehr kurzer Zeit dunkel.

Paraffinöl scheint sich am besten als Badflüssigkeit zu eignen. Bei 160—170° schwärzt es sich jedoch auch allmählich.

Sowohl Vaselinöl wie auch Paraffinöl lassen sich nach der Schwärzung durch Ausschütteln mit konzentrierter Schwefelsäure, darauf folgendes Waschen mit Natronlauge und Wasser und Trocknen mittels eines Luftstroms bei 70° wieder gebrauchsfähig machen.

---

[1]) Siehe Seite 438.

Schutz gegen Explosionsgefahr. Trotzdem die gefüllten Versuchsröhrchen immer vor dem Versuch durch Erhitzen im Luftbad auf ihre Widerstandsfähigkeit ausprobiert wurden[1]), kam es doch mehrmals vor (bei Lösungen in Ammoniak), dass sie im Flüssigkeitsbad explodierten. Dabei wurde das innere Gefäss trotz seiner Dicke regelmässig gesprengt. Das äussere hielt in einigen Fällen stand, in andern ging es zu Grunde. Der grösste Teil der Badflüssigkeit sammelte sich dabei in der Schale.

Eine der unangenehmsten Folgen der Explosionen in Flüssigkeitsbädern ist ihre Entzündung. Diese Möglichkeit war in der beschriebenen Anordnung so gut wie ausgeschlossen, kam auch niemals vor.

Die Versuche müssen unbedingt unter einem Digestorium ausgeführt werden. Der Beobachter wurde dabei durch eine Doppelscheibe aus dickem Glase[2]) geschützt. Beim ersten Erhitzen wurde ausserdem das Fenster des Digestoriums heruntergelassen. Bei der Bestimmung selbst musste dasselbe geöffnet werden, andernfalls man die Erscheinungen und das Thermometer kaum genau beobachten könnte.

Beim Einsenken des Versuchsröhrchens in das vorgewärmte Bad, wie auch beim Herausnehmen desselben, tut man gut, wenigstens die Augen durch eine Schutzbrille und die Hände durch Handschuhe zu schützen.

6. Füllung der Versuchsröhrchen.

Zur Anwendung kamen Röhren aus Jenaer Glas von 13 cm Länge und — je nach dem Druck — von verschiedenem innern und äussern Durchmesser.

Die Beobachtung von Stock und Hofmann[3]), dass die Dicke der Röhren sehr oft übertrieben wird, kann ich vollkommen bestätigen. Drucke bis 100 Atmosphären halten Röhren von $1^1/_2$ mm Wandstärke auch bei höhern Temperaturen gewöhnlich aus, auch wenn der innere Durchmesser 7 mm erreicht. Beim Ammoniak jedoch, dessen kritischer Druck 115 Atmosphären betragen soll[4]), und welcher vielleicht auch chemisch das Glas angreift, musste man Röhrchen von 2—2·5 mm Wandstärke bei 2—3 mm Lumen anwenden, und auch da hatte man oft Misserfolge zu verzeichnen.

Die Röhrchen wurden an ihrem untern Ende sorgfältig rund ge-

---

[1]) Siehe Seite 446.
[2]) Paul Altmann, Katalog.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 895 (1903).
[4]) Landolt-Börnstein, Tabellen, Seite 85 (1894).

schmolzen, nachdem sie vorher von Staub chemisch oder meist mechanisch (durch Wattebausch) gereinigt wurden. Die Art der Reinigung erwies sich belanglos sowohl in Bezug auf die Widerstandsfähigkeit gegen Druck, wie auch in Bezug auf die erhaltenen Resultate.

Da es zunächst auf die Untersuchung verdünnter Lösungen ankam, die Anwendung weiter Röhren aber im Interesse der Widerstandsfähigkeit nicht geboten erschien, so galt es, geringe Mengen der einzuführenden Substanz mit hinreichender Genauigkeit zu wägen.

Die einzuführende Substanz wurde auf einem kleinen Trichter (Fig. 3) aus zusammengeschweisstem Platinblech von ca. 1 g Gewicht abgewogen, in das Versuchsröhrchen eingeführt und ihre Menge aus der Gewichtsdifferenz des Platintrichters bestimmt.

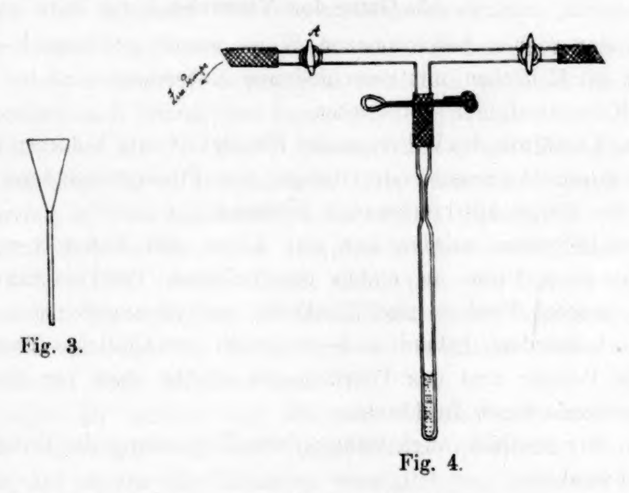


Fig. 3.

Fig. 4.

Die Wage war eine ausgezeichnete Präzisionswage von Rueprecht in Wien. Ihre Empfindlichkeit wurde so geregelt, dass 1 mg einen Ausschlag von zehn Teilstrichen bewirkte. Man konnte also Mengen von 3 mg mit einer Genauigkeit von 1% bestimmen. Eine noch grössere Genauigkeit erwies sich als unnötig.

Das mit Substanz beschickte Röhrchen wurde an passender Stelle zu einer dickwandigen Kapillare ausgezogen, dann gewogen und mittels eines dickwandigen Gummischlauchs an ein T-Rohr angeschlossen (Fig. 4). Der eine Zweig des T-Rohrs war mit einem Manometer und der Wasserstrahlpumpe, der andere mit dem Behälter, welcher das Gas in flüssiger oder gelöster Form enthielt, verbunden.

Nachdem die Luft durch mehrmaliges abwechselndes Evakuieren und Füllen mit dem als Lösungsmittel dienenden Gas verdrängt war,

wurde das Röhrchen in ein Kältebad gesenkt und einige Tropfen des Lösungsmittels darin kondensiert.

Durch vorsichtiges Öffnen des Hahns *A* wurden diese Tropfen vergast und verdrängten den Rest der eventuell im Pulver eingeschlossen gewesenen Luft. Diese Operation muss mit Vorsicht geschehen, damit kein Substanzverlust eintritt.

Nun wurde das Gas im Röhrchen bis zur passenden, mit Stift bezeichneten Höhe kondensiert, die Kapillare abgeschmolzen und das Röhrchen, nachdem es wieder die Temperatur der Umgebung angenommen hatte, mit der Kapillare gewogen. Die erforderliche Genauigkeit betrug ca. 0·001 g.

7. Gang der Versuche.

In der soeben beschriebenen Weise wurde gewöhnlich eine Serie von ca. 30 Röhrchen mit verschiedenen Substanzen und bei verschiedenen Konzentrationen vorbereitet.

Das Verhältnis des Volumens der Flüssigkeit zum Volumen der Röhre wurde durch Ausmessen der Länge des Flüssigkeitsfadens und der Länge der Röhre approximativ bestimmt.

Die Röhrchen wurden nun mit Achse und Fäden versehen und zunächst einer Probe in einem gewöhnlichen Trockenschrank unterworfen, dessen Vorder- und Rückseite mit Glimmerfenstern versehen waren. Ausserdem befand sich darin ein gewöhnliches Thermometer.

Die Fenster und das Thermometer schützt man vor Explosionen durch weitmaschiges Drahtnetz.

Es ist vorteilhaft, auch während der Vorprüfung die Röhrchen herumzuschwenken.

Inzwischen ist nun das Flüssigkeitsbad auf eine Temperatur, welche ca. 30° unterhalb der kritischen liegt, vorgewärmt worden. Das Versuchsrohr wird nun unter Vorsichtsmassregeln eingesenkt, die Schutzscheibe vorgelegt und die Erhitzung mit vollem elektrischen Strom bis zur Überschreitung der kritischen Temperatur eingeleitet. Dann wird der Strom ausgeschaltet, bis der Nebel (oder Meniskus) erscheint, und das Bad von neuem unter Einschaltung eines passenden Widerstands mit schwachem Strom erwärmt. Das $^1/_{10}$°-ige Thermometer wird eingesenkt, und nachdem dasselbe die Temperatur des Bades angenommen hat, die kritische Temperatur bei langsamem Erwärmen und langsamem Abkühlen bestimmt. Die Geschwindigkeit der Erwärmung und Abkühlung beträgt dabei ca. 0·1° pro Minute.

Nach Vollendung des Versuches werden zunächst das Thermometer,

dann das Versuchsrohr (unter Vorsicht) herausgenommen, das Bad mittels einer mehrfach gebogenen, von Wasser durchflossenen Röhre abgekühlt, worauf der nächste Versuch in derselben Weise angestellt wird. Die Versuchsdauer beträgt ungefähr 30 Minuten.

Um die Überzeugung zu gewinnen, dass sich die gelöste Substanz während der Erhitzung nicht verändert, wurde für jeden gelösten Stoff wenigstens einmal die Bestimmung wiederholt, nachdem die Lösung längere Zeit vorerhitzt wurde. Nur in einem Fall (bei Harnstoff und Schwefeldioxyd als Lösungsmittel) wurden Differenzen konstatiert, welche auf eine durchgreifende chemische Veränderung der gelösten Substanz schliessen lassen.

8. Einiges über kritische Phänomene in geschwenkten Röhrchen.

Die kritischen Phänomene in geschwenkten Röhrchen unterscheiden sich nicht unwesentlich von denjenigen, welche in den in Ruhe befindlichen Röhrchen sich beobachten lassen[1]).

Erwärmt man ein in Ruhe befindliches, mit Flüssigkeit beschicktes Röhrchen bis auf die kritische Temperatur der Flüssigkeit und darüber hinaus, so wird bekanntlich[2]) die Grenze: Flüssigkeit — Dampf immer undeutlicher, bis sie — im allgemeinen — an einer bestimmten Stelle im Rohr völlig verschwindet. Kühlt man das Rohr wieder ab, so tritt zunächst eine eigentümliche Braunfärbung des Rohrinhalts[3]) auf, dann erscheint plötzlich ein Nebel, und der Meniskus tritt wieder an einer bestimmten Stelle im Rohr auf.

Die Stelle, an welcher der Meniskus verschwindet und auftritt, hängt nach Galitzine[4]) von der Vorgeschichte der Röhre ab: von der Temperatur, auf welche das Röhrchen vorerhitzt war und auch von der Dauer der Erwärmung.

Ramsay[5]) stellte folgenden interessanten Versuch an: „Erhitzt man ganz reinen Äther in einem ringförmigen Rohr bis 193°, so sieht man seine Oberfläche fast ganz flach werden. Bei 193·5° sieht man sie immer noch, doch fängt sie an sich auszubreiten und nebelig zu werden. Bläst man jetzt auf die eine Seite des Mantels, so bemerkt

---

[1]) Vergl. Gouy, Compt. rend. **116**, 1289 (1893); Wesendonck, Naturwiss. Rundschau **9**, 209 (1894); Diese Zeitschr. **15**, 262 (1894); Kuenen, Beibl. **18**, 992 (1894).

[2]) Nernst, Theoret. Chemie, 1900, Seite 68.

[3]) Altschul, Diese Zeitschr. **11**, 579 (1893).

[4]) Wied. Ann. **50**, 536 (1893).

[5]) Diese Zeitschr. **14**, 486 (1894).

man sogleich ein plötzliches Sinken im anliegenden Zweige des Rohrs und ein entsprechendes Steigen auf der andern Seite, welches oftmals 3 bis 4 cm beträgt . . . . Lässt man wieder die Temperatur konstant werden, so sieht man einen blauen Nebel, welcher, mit dem Polariskop untersucht, bei senkrechtem Lichtstrahl die Anwesenheit von flüssigen Teilchen zeigt, welche das Licht polarisieren . . . . Dies ist jedoch immer noch nicht die kritische Temperatur, was leicht zu ersehen ist, denn man kann Partikelchen von Flüssigkeit erkennen. Die wirkliche Temperatur lässt sich aus der Kurve der Dichtigkeiten zu 194·7° berechnen."

Anders in rotierenden Röhren. Erwärmt man eine im Röhrchen befindliche Flüssigkeit auf ihre kritische Temperatur, indem man deren Inhalt ständig durch Umschwenken der Röhre durchmischt, so verschiebt sich der Meniskus — im allgemeinen — stetig nach oben oder nach unten, je nach der im Rohr vorhandenen Flüssigkeitsmenge, bis er bei einer bestimmten Temperatur in der obersten oder in der untersten Spitze des Rohrs zum Verschwinden kommt. Kühlt man dann ab, so tritt bei einer bestimmten Temperatur die andere Phase wieder auf: entweder als ein Flüssigkeitstropfen im untern Teil des Rohrs — wenn wenig Substanz in der Röhre vorhanden war, oder als eine kleine Dampfblase im obern Teil, wenn viel Substanz eingeführt wurde. Die Temperatur, bei welcher der Meniskus wieder eintritt, ist etwas niedriger als die Temperatur, bei welcher er verschwindet.

Diese Erscheinungen sind nicht die kritischen. Duhem[1]) hat sehr treffend den ersten Fall, wo ein Tropfen im Rohr erscheint, als den Taupunkt, den zweiten: das Auftreten und Verschwinden der Dampfblase als den Siedepunkt bezeichnet. Der Tau- und Siedepunkt hängt von der Füllung der Röhre ab, also von dem momentan im Rohr sich ergebenden Druck.

Nur in dem besondern Fall, wenn das Verhältnis der Substanzmenge zum Volumen der Röhre genau oder annähernd gleich der kritischen Dichte der Substanz ist, bekommt man die kritischen Erscheinungen zu sehen.

Dabei tritt der charakteristische Nebel sowohl beim Erwärmen wie beim Abkühlen auf.

Erwärmt man nämlich ein derartig gefülltes Rohr langsam, unter stetigem Umschwenken, so bemerkt man in der Nähe der kritischen

[1]) Mécanique chimique 4. Duhems Bezeichnung bezieht sich eigentlich auf eine isotherme Kompression. Es scheint einer Erweiterung dieser Begriffe auf den vorliegenden Fall nichts im Wege zu stehen.

Temperatur, dass die Trennung des Systems in zwei Phasen immer schwerer erfolgt: einige Zehntel Grade unterhalb der kritischen Temperatur muss man schon einige Minuten warten, bis sich die Flüssigkeit abgesetzt und der Meniskus ausgebildet hat. Bei der kritischen Temperatur selbst lässt sich die Trennung der beiden Schichten kaum mehr erreichen. Schwenkt man das Rohr, so bekommt man ein eigentümliches Wogen im Rohr zu sehen; das bekannte „Giessen des Nebels".

Offenbar sind dann die Dichten der Flüssigkeit und des Dampfes so nahe bei einander, dass die Schwerkraft nicht mehr genügt, um sie zu trennen. Unser Auge ist jedoch noch im stande, den Unterschied der Brechungsindizes und die dadurch bewirkte Inhomogenität zu erkennen. Der Nebel ist eine Emulsion von komprimiertem Dampf in der nahe zur kritischen Temperatur erwärmten Flüssigkeit.

Erwärmt man weiter, so lichtet sich der Nebel und verschwindet: es hinterbleibt nur die charakteristische rotbraune Färbung, welche ihrem Wesen nach vielleicht mit der von Friedländer[1]) untersuchten Opalescenz bei kritischem Punkt flüssiger Gemenge verwandt ist. Schliesslich verschwindet auch diese.

Kühlt man ab, so treten dieselben Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge wieder auf: zunächst Braunfärbung, dann Nebel, dann die Trennungsgrenze zwischen Dampf und Flüssigkeit.

Die Temperatur des Verschwindens des Nebels fällt genau mit der Temperatur seines Auftretens zusammen. Es ist die wahre kritische Temperatur.

Streng genommen dürften die hier beschriebenen Erscheinungen nur in dem besondern Fall eintreten, wenn das Verhältnis des Gewichts der Substanz zum Volumen der Röhre bei der kritischen Temperatur genau gleich der kritischen Dichte ist[2]). Das lässt sich jedoch in Wirklichkeit nie erreichen. Jedoch gilt das auch nur für den Fall, wenn man das System einer unendlich langsamen Erwärmung unterwerfen würde, d. h. wenn man die kritische Temperatur unbegrenzte Zeit genau konstant halten würde. Denn bei der kritischen Temperatur ist

$$\frac{d\varphi}{d\vartheta} = \infty,$$

[1]) Diese Zeitschr. **38**, 385 (1901); nach Konowalow (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 738. 1902; Drud. Ann. 1903) treten solche Opaleszenzen dann auf, wenn die zur Ausbildung der zweiten Phase notwendige Arbeit gleich Null ist; das scheint auch für die kritische Erscheinung zu gelten.

[2]) Stoletow, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **25**, 303 (1893); **26**, 26 (1894); W. Meyerhoffer, Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 113 (1902).

d. h. einer unendlich kleinen Temperaturerhöhung entspricht eine unendlich grosse Volumenvergrösserung der flüssigen Phase, und in der Tat bemerkt man in der Nähe der kritischen Temperatur die grössten Verschiebungen des Meniskus. Erwärmt man also das Rohr mit einer endlichen Geschwindigkeit, so überschreitet man die kritische Temperatur, ohne der entsprechenden Bewegung des Meniskus nach oben oder unten folgen zu können[1]).

Das praktisch zulässige Intervall der Füllung der Versuchsröhre beträgt ca. $\pm 2\%$.

Man kann danach durch Beobachtung der kritischen Erscheinungen in verschieden hoch gefüllten Röhren das kritische Volumen approximativ bestimmen: man braucht nur das Gewicht der darin enthaltenen Flüssigkeit und das Volumen der Röhre zu kennen. Zur genauen Bestimmung des kritischen Volumens eignet sich jedoch diese Methode, wie eine jede direkte Methode kaum[2]), infolge der oben erwähnten grossen Veränderlichkeit der Dichte gerade im entscheidenden Moment. Die Umschiffung dieser Klippe bildet ja gerade den Vorzug der Extrapolationsmethode von Mathias[3]).

Dieselben Erscheinungen treten bei ständiger Durchrührung des Rohrinhalts bei der kritischen Temperatur binärer Gemische auf.

Caubet[4]) beschreibt die Erscheinungen, welche bei isothermer Kompression eines Gemisches von Kohlensäure und Schwefeldioxyd auftreten, folgendermassen (die Versuchstemperatur war die kritische Temperatur des betreffenden Gemisches):

„Solange das spezifische Volumen einen grössern Wert als 5·917 hat, ist das Gemisch im homogenen Zustand des trockenen Dampfes. Bei diesem Werte des spezifischen Volumens erscheint ein Tropfen der Flüssigkeit; der Dampf ist gesättigt. Bei weiterm Verringern des Volumens wächst die Flüssigkeitsmenge, und wenn das spezifische Volumen sich dem Werte 2·223 nähert, oder vollends, wenn es einen noch grössern Wert hat, ist die Flüssigkeitsmenge noch weit davon entfernt, das ganze Volumen auszufüllen. Im Momente, in welchem das spezifische Volumen den Wert 2·223[5]) erreicht, geht das ganze System bei einer geringen Bewegung des Rührers plötzlich in einen homogenen Zustand

[1]) Über den Einfluss der Schwere siehe Gouy, Compt. rend. **115**, 720 (1892); **116**, 1289 (1893); **121**, 201 (1895). — Kuenen, Beibl. **19**, 865 (1895).

[2]) Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, Seite 186 (1902).

[3]) Compt. rend. **115**, 35 (1892).

[4]) Diese Zeitschr. **40**, 271 (1902), übersetzt von C. Ernst.

[5]) 2·223 ist das kritische Volumen des Gemisches.

über. Stellt man das Rühren ein, so trennt sich das Gemisch wieder in zwei Phasen, welche wieder verschwinden, wenn man von neuem rührt. Kurz, das Gemisch ist in einem solchen Zustande, dass es bei demselben Volumen und demselben Drucke ohne jegliche Schwierigkeit entweder vollständig den Flüssigkeitszustand oder den Zustand des Dampfes annehmen kann".

Dieselben Erscheinungen treten auch bei Lösungen auf. Arbeitet man bei konstantem Volumen des Systems (d. h. im geschlossenen Rohr) so bemerkt man in der Nähe der kritischen Temperatur beim Drehen der Röhre den Nebel, welcher beim Erwärmen verschwindet, beim Abkühlen plötzlich wieder erscheint, genau wie im Falle einer einzigen Flüssigkeit.

Ist die Menge der Lösung zu gering, so verschwindet die Flüssigkeit im untern Teil der Röhre; man bekommt den Taupunkt der Lösung; ist die Menge zu gross, so verschwindet der Dampf im obern Teil der Röhre: wir erhalten den Siedepunkt der Lösung unter dem im Rohre bei der betreffenden Temperatur herrschenden Druck.

Nur das Intervall der Füllung, innerhalb dessen die kritische Erscheinung auftritt, ist etwas enger als im Fall einer einzigen Flüssigkeit.

Ist die Lösung gefärbt, so behält sie die Farbe unverändert auch oberhalb der kritischen Temperatur und auch dann, wenn sowohl der Dampf des Lösungsmittels wie der Dampf des gelösten Stoffes für sich farblos ist, zum Zeichen, dass wir es hier nicht mit einem Gasgemisch, sondern mit einer wirklichen Auflösung des gelösten Stoffes in einem komprimierten Dampf zu tun haben (vgl. auch S. 431 und ff.).

II. Ammoniak als Lösungsmittel.

1. Ausgangsstoffe.

Bei der Wahl der Lösungsmittel wurde das erste Augenmerk den anorganischen Lösungsmitteln zugewandt, d. h. solchen, bei denen die Wahrscheinlichkeit der Zersetzung beim Erwärmen am geringsten war; und unter diesen schien das flüssige Ammoniak infolge seines verhältnismässig hohen Siedepunktes[1]) und niedriger kritischer Temperatur[2]) einerseits, seines ausgesprochenen Lösungsvermögens[3]) anderseits für diese Zwecke am geeignetsten zu sein. Leider liess sich sein hoher

---

[1]) — 38·5° nach Regnault (1863).

[2]) 131° nach Vincent und Chappuis, Compt. rend. **103**, 379 (1886).

[3]) E. C. Franklin und C. A. Kraus, Amer. Chem. Journ. **20**, 820 (1898).

kritischer Druck[1]) in einer sehr unangenehmen Weise merken: ungefähr die Hälfte der vorbereiteten Röhren ging gewöhnlich durch Explosion verloren, und auch die im Luftbad ausprobierten Röhrchen hielten beim nachfolgenden Erhitzen im Flüssigkeitsbad nicht immer Stand; dieser Umstand bedeutete aber einen unerwünschten Aufschub der Arbeit und wirkte auf den Experimentator keineswegs in ermutigender Weise ein. Daher sind die Daten für Lösungen in Ammoniak nicht sehr vollständig.

Als Ausgangsmaterial diente das gewöhnliche Ammoniumchlorid des Handels. Dieses wurde nach Stas'[2]) Vorschrift durch zweimaliges Kochen mit Salpetersäure und darauffolgende Kristallisation von organischen Beimengungen befreit. Das so erhaltene Produkt wurde dann, nach inniger Durchmischung mit gebranntem Marmor zur Darstellung des Gases benutzt.

Das gasförmige Ammoniak wurde durch konzentrierte Kalilauge gewaschen und in Wasser bei niedriger Temperatur (in Eis-Kochsalzgemisch) absorbiert.

Fig. 5.

Das Wasser befand sich dabei in der in Fig. 5 abgebildeten Woulffschen Flasche. Ihr Boden ist mit einer 1—2 cm hohen Schicht Quecksilber bedeckt. Das lange Rohr A reicht bis unter die Oberfläche des Quecksilbers; das kurze Rohr B ist mit einem Hahn versehen, dessen Stöpsel durch einen Gummiring[3]) vor dem Herausspringen gesichert.

Leitet man durch A so viel Ammoniakgas ein, als einer Sättigung des Wassers bei 0° entspricht, so stellt die Flasche bei gewöhnlicher Temperatur ein Reservoir dar, welches reines Ammoniakgas, dem nur wenig Wasserdampf beigemischt ist, zu entwickeln im stande ist. Seine Kapazität beträgt ca. 30 g NH_3-Gas pro 100 ccm Wasser[4]). Das Rohr A fungiert dabei als Manometer.

Ein Teil des Ammoniaks wurde in Wasser eingeleitet. Die entstandene Lösung gab nach Verdünnen mit Wasser weder mit Schwefelammonium, noch mit Kalkwasser einen Niederschlag. Auch Silbernitrat

---

[1]) 113 Atmosphären nach Vincent und Chappuis, loc. cit.

[2]) Untersuchungen über chemische Proportionen, Seite 49.

[3]) Hugershoff, Katalog.

[4]) Bunsen, Gasometrische Methoden.

und Baryumchlorid gaben nach vorherigem Ansäuern mit Salpetersäure, resp. Essigsäure keine Fällung zu erkennen[1]).

Leider habe ich unterlassen, das verflüssigte Ammoniak auf seine Leitfähigkeit zu prüfen, welche bekanntlich ein ausgezeichnetes Kriterium der chemischen Reinheit darstellt. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass dieselbe nur sehr gering wäre, da C. Frenzel[2]), der sich derselben Darstellungsmethode bediente, diese zu $1{\cdot}33.10^{-7}$ bei $-79{\cdot}3^{0}$ findet.

An das Gasableitungsrohr *B* wurden drei U-Röhren angeschlossen, von denen die erste Natronkalk, die zweite Ätzkali, die dritte Kaliumkupferoxyd enthält und ausserdem mit einem Glashahn versehen ist. Durch abwechselndes Evakuieren und Füllen wird in ihnen die Luft durch Ammoniak ersetzt, worauf an das Ende der letzten Röhre ein T-Rohr und das Versuchsrohr angeschlossen und die Füllungen in der S. 444 beschriebenen Weise vorgenommen werden.

Was nun die gelösten Stoffe anbetrifft, so habe ich mich vorläufig auf organische Substanzen, Nichtelektrolyte, beschränkt, da anorganische, infolge einer elektrolytischen Dissociation[3]) und einer Polymerisierung[4]) schon bei niedrigen Temperaturen sehr verwickelte Verhältnisse aufweisen. Es waren das Präparate, welche im hiesigen Laboratorium zur Molekulargewichtsbestimmung im Praktikum oft genug gedient haben, und deren Brauchbarkeit zu derartigen Zwecken dadurch hinreichend garantiert war. Einige von ihnen waren dieselben, welche von Prof. Walden zur Bestimmung der ebullioskopischen Konstanten einiger organischer Lösungsmittel[5]) angewandt wurden. Einzelheiten sind in den Tabellen angegeben.

Für die Wahl der gelösten Substanzen waren folgende Gesichtspunkte massgebend:

1. Schwerflüchtigkeit: es kamen Stoffe zur Anwendung, deren Siedetemperatur um 100° und mehr die kritische des Lösungsmittels übersteigt;
2. Löslichkeit bei der kritischen Temperatur;
3. Stabilität gegenüber der Temperatur;
4. Widerstandsfähigkeit gegenüber dem eventuellen Angriff des

[1]) Bender-Erdmann, Präparatenkunde **1**, 237 (1893).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 485 (1900).
[3]) Siehe Cady, Journ. Phys. Chem. **1**, 707 (1897). — Schröder, Journ. d. d. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 333 (1898).
[4]) Franklin und Kraus, Amer. Chem. Journ. **20**, 836 (1899).
[5]) Diese Zeitschr., dieser Band.

Lösungsmittels bei der in Betracht kommenden Temperatur und den hohen Drucken.

Die Anzahl der Stoffe, welche allen diesen Bedingungen entsprechen und dabei zugänglich genug sind, um einer Reinigung unterzogen zu werden, ist nicht allzu gross. Daher kam es denn auch, dass von den gewählten Substanzen vielleicht nicht alle den oben ausgesprochenen Bedingungen genügen mögen, — insbesondere was den Anschluss der Wahrscheinlichkeit einer chemischen Wechselwirkung zwischen ihnen und dem Lösungsmittel anbetrifft. Diese Wahrscheinlichkeit war beim Ammoniak, infolge seiner Reaktionsfähigkeit, viel schwerer auszuschliessen als bei dem sich daranschliessenden Schwefeldioxyd.

2. Kritische Temperatur des reinen Ammoniaks.

Es wurden mehrere Röhrchen mit flüssigem Ammoniak bis zu verschiedenen Höhen gefüllt und in dem Seite 441 beschriebenen Apparat untersucht. Die Ergebnisse finden sich in folgenden Tabellen angegeben.

Tabelle 5.

Reines Ammoniak.

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	ϑ_1	ϑ_2	ϑ
↓	5	0·20	129·0	127·2	128·1
↓	4	0·28	132·2	131·8	132·0
⟷	75	0·37	132·4	132·4	132·4
↑	1	0·42	132·6	132·5	132·5
↑	2	0·43	132·3	132·2	132·2
↑	3	0·60	120·9	120·5	120·7

Darin bezeichnet:

N = die Nummer der Versuchsröhre;

$\frac{v_1}{v_2}$ = das annähernde Verhältnis des Volumens der Flüssigkeit zum Volumen der Röhre, nach der Länge des Flüssigkeitsfadens und der Röhre gemessen; diese Grösse werde ich in der Folge als Füllungsgrad bezeichnen;

ϑ_1 = die Temperatur des Verschwindens des Meniskus (resp. des Nebels);

ϑ_2 = die Temperatur des Wiedererscheinens des Meniskus (resp. des Nebels);

ϑ = das Mittel aus beiden: $\frac{\vartheta_1 + \vartheta_2}{2}$.

Vor der Versuchsnummer ist die **Art des Verschwindens des Meniskus durch Pfeile** angedeutet. Es bezeichnet:

↑ = ein Verschwinden des Meniskus im **obern Ende** der Röhre: in diesem Punkt ist also das ganze Rohr mit Flüssigkeit gefüllt;

↓ = ein Verschwinden des Meniskus im **untern Ende** der Röhre: dieselbe ist in diesem Punkt mit gesättigtem Dampf gefüllt;

↔ = ein Verschwinden des Meniskus im **mittlern Teil** der Röhre; bei einer geringen Temperaturerhöhung wird der Rohrinhalt homogen (kritische Temperatur);

↗ = ein Verschwinden des Meniskus **in der obern Hälfte** der Röhre;

↘ = ein Verschwinden des Meniskus **in der untern Hälfte** der Röhre.

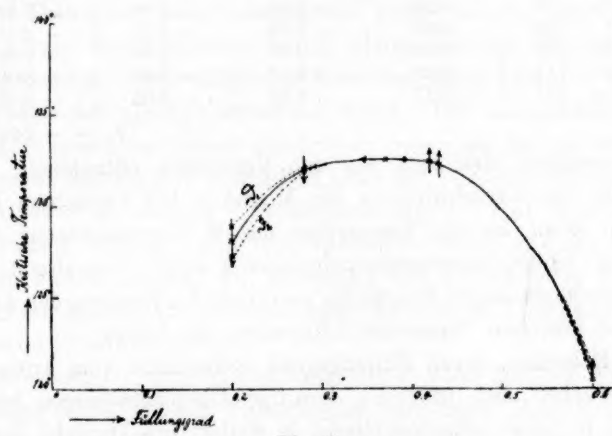


Fig. 6.

Die erhaltenen Werte sind in der beistehenden Fig. 6 graphisch aufgetragen, wobei der Füllungsgrad als Abscisse, die beobachtete Temperatur als Ordinate gewählt wurde. Die ausgezogene Linie bezieht sich auf die Mitteltemperatur, die punktierten Kurven auf die Temperaturen des Verschwindens (ϑ_1) und Wiedererscheinens (ϑ_2) des Meniskus.

Was nun die **kritische Temperatur des reinen Ammoniaks** anbetrifft, so ergibt sich dieselbe auf Grund obiger Zahlen zu 132·4 (bezogen auf das Normalthermometer: siehe Seite 438), also etwas höher als der von Vincent und Chappuis[1]) gefundene Wert: 131·0, während Dewar[2]) dieselbe zu 130° gefunden hat.

[1]) Compt. rend. **103**, 379 (1886).

[2]) Phil. Mag. (5) **18**, 210 (1884).

Wie erwähnt[1]), wurde die Bestimmung der kritischen Temperatur des reinen Ammoniaks später zu Anfang einer jeden Versuchsreihe wiederholt. Aus fünf in derselben Weise, aber mit einem feinern Thermometer angestellten Bestimmungen ergibt sich die kritische Temperatur des Ammoniaks zu -2.92^0 der willkürlichen Skala, was 132.53 ± 0.2 der Wasserstoffskala entspricht. Wie man aus der weiter unten angegebenen Tabelle ersieht, lässt die Konstanz des Wertes nicht allzuviel zu wünschen übrig.

Tabelle 6.

Reines Ammoniak.

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	ϑ_1	ϑ_2	ϑ
↗	79	0·38	— 2·83	— 2·83	— 2·83
↑	80	0·40	— 2·76	— 2·74	— 2·75
↗	81	0·38	— 2·90	— 2·86	— 2·88
↗	111	0·39	— 3·10	— 3·08	— 3·09
⟷	151	0·37	— 3·05	— 3·05	— 3·05
					$\vartheta_0 = -2{\cdot}92$

Des weitern lässt sich aus den Versuchen entnehmen, dass die Temperatur des Verschwindens des Meniskus bei kritischem Füllungsgrad sich dicht an die Temperatur des Wiedererscheinens desselben anschliesst: Überschreitungserscheinungen kommen hier also nicht vor[2]). Die Unterschiede liegen vollständig innerhalb der Grenzen der Ablesungsfehler und örtlichen Temperaturdifferenzen des Bades.

Bei Röhrchen, deren Füllungsgrad beträchtlich vom kritischen abweicht, machen sich indessen derartige Überschreitungen bemerkbar, und zwar in umso grösserm Grade, je weiter ihre kritische Temperatur von der „wahren" entfernt ist. Die Temperatur des Wiedererscheinens des Meniskus ist niedriger als die Temperatur des Verschwindens. Dieses äussert sich in der Figur 7 in der Weise, dass die beiden punktierten Kurven von der Mitte aus immer weiter auseinandergehen.

Das Verschwinden und Wiedererscheinen des Meniskus (resp. des Nebels) ist also bei richtiger Füllung der Röhrchen und bei der gegebenen Versuchsanordnung eine völlig reproduzierbare und streng umkehrbare Erscheinung.

Einfluss des Füllungsgrades. Über den Einfluss des Füllungsgrades auf die kritische Temperatur reiner Substanzen findet man in

[1]) Vergl. Seite 439.

[2]) Siehe auch Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie 2², 349.

der Literatur ganz widersprechende Angaben: während Ramsay[1]), Battelli[2]) und Zambiasi[3]) ein Sinken der kritischen Temperatur mit steigendem Füllungsgrad beobachtet haben, behaupten Pawlewski[4]) und de Heen[5]), dass die beobachtete kritische Temperatur mit steigendem Füllungsgrad steigt; Hannay[6]) und Galitzine[7]) haben hingegen gefunden, dass sie vom Füllungsgrad nicht abhängig ist.

Vom Standpunkt der Andrewsschen Theorie hat A. Stoletow[8]) diese Frage in Angriff genommen und den Einfluss des Füllungsgrades in mehrern Abhandlungen diskutiert, welche Chwolson[9]) mit Recht als klassisch bezeichnet, welche aber, weil zum grössten Teil nur in russischer Sprache veröffentlicht, wenig bekannt zu sein scheinen.

Stoletow kommt zu dem Schluss, dass ausser dem einzigen speziellen (aber wenig wahrscheinlichen) Fall, wenn das Verhältnis der Masse der Flüssigkeit zum Volumen der Röhre bei der kritischen Temperatur gerade der kritischen Dichte gleich ist, die Flüssigkeit völlig verdampfen muss, oder völlig das Rohr ausfüllen, ehe die kritische Temperatur überhaupt erreicht wird. Die beobachtete kritische Temperatur muss also immer niedriger liegen als die wahre.

Wie aus der Figur 7 ersichtlich, sind die Versuche mit der Theorie von Stoletow in völliger Übereinstimmung[10]). Bei kleinen Füllungsgraden nimmt die beobachtete kritische Temperatur mit dem Füllungsgrad zu, erreicht bei kritischem Füllungsgrad ihren Maximalwert („wahre" kritische Temperatur), um dann wieder abzunehmen.

Wie erwähnt[11]), liegt der Gedanke nahe, diese Methode zur direkten Bestimmung des kritischen Volumens zu verwerten. Man brauchte dann nur die Menge der Flüssigkeit und das Volumen der Röhre auszuwerten. Jedoch bietet ein derartiges Verfahren nicht viel Aussicht auf Erfolg: denn gerade in dem kritischen Intervall ändert sich die Temperatur

---

[1]) Proc. Roy. Soc. **30,** 323 (1880); **31,** 194 (1880).
[2]) Ann. Chim. Phys. (6) **29,** 400 (1893); Beibl. **17,** 1032. 1034 (1893).
[3]) Beibl. **17,** 637 (1893).
[4]) Kosmos (Lwów) **7,** 15 (1882).
[5]) Beibl. **17,** 308 (1893).
[6]) Proc. Roy. Soc. **30,** 484 (1880).
[7]) Wied. Ann. **50,** 532 (1893).
[8]) Phys. Revue **2,** 44 (1892); Bull. de Naturalistes Moscou **5,** 1 (1892); Beibl. **18,** 49 (1894); Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **25,** 303 (1893); **26,** 26 (1894).
[9]) Lehrbuch d. Physik **3,** 596, St. Petersburg 1899.
[10]) Siehe auch bei Schwefeldioxyd, Seite 475.
[11]) Seite 450.

mit dem Füllungsgrad nur sehr wenig, und deshalb müssen die Volumenbestimmungen ungenau ausfallen. Aussichtsreicher scheint die Anwendung des von Mathias[1]) vorgeschlagenen Prinzips zu sein, welches auf der Bestimmung des spezifischen Volumens der Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes bei verschiedenen Temperaturen und darauf folgende Extrapolation auf die kritische Temperatur beruht.

Betrachten wir einmal den Zustand der „schlecht" gefüllten Röhrchen im Moment, wo der Meniskus verschwindet. Ist zu wenig Flüssigkeit im Rohr vorhanden, so verschwindet der Meniskus unten, und die Röhre ist in diesem Moment mit Dampf erfüllt. Ist noch eine Spur der flüssigen Phase zugegen, und nimmt man an, dass durch das Schütteln völliges Gleichgewicht eingetreten ist, so ist der Dampf gesättigt, und das Verhältnis: $\frac{\text{Gewicht der Flüssigkeit}}{\text{Volumen der Röhre}}$ stellt uns die Dichte des bei der zugehörigen Temperatur gesättigten Dampfes dar. War zu viel Flüssigkeit in das Rohr eingeführt, so verschwindet der Meniskus oben, das Rohr ist mit flüssiger Phase angefüllt, und das Verhältnis: $\frac{\text{Gewicht der Flüssigkeit}}{\text{Volumen der Röhre}}$ stellt uns die Dichte der Flüssigkeit unter dem Druck des gesättigten Dampfes und bei der zugehörigen Temperatur dar.

Die Kurve Fig. 7, welche uns die Abhängigkeit der kritischen Temperatur vom Füllungsgrad darstellt, stellt uns also gleichzeitig auch die annähernde Abhängigkeit der Dichte der Flüssigkeit und ihres gesättigten Dampfes von der Temperatur dar und entspricht somit vollkommen den von Mathias erhaltenen Kurven.

In der Tat habe ich auch versucht, die entsprechenden Rechnungen durchzuführen, und bin dabei zu einigermassen befriedigenden Resultaten gelangt. Da jedoch diese Frage mit der Bestimmung der kritischen Volume der Lösungen zusammenhängt, so behalte ich diese Daten einem spätern Abschnitt vor.

3. Tabellen über Lösungen.

In den nachstehenden Tabellen bezeichnen N, $\frac{v_1}{v_2}$, ϑ und die Pfeile genau dasselbe, wie in der vorigen Tabelle (siehe Seite 454). Ausserdem kommen noch hinzu:

---

[1]) Compt. rend. **115**, 35 (1892).

$^0/_0$ = Anzahl Gramme gelöster Substanz auf 100 g Lösungsmittel;
n = Anzahl Mole gelöster Substanz auf 100 g Lösungsmittel;
Δ = Erhöhung der kritischen Temperatur durch den gelösten Stoff;
K = Konzentrationskoeffizient, über dessen Bedeutung später die Rede sein wird (siehe Seite 468).

Die Berechnung der Konzentration auf 100 g Lösungsmittel, anstatt auf 100 g Lösung (oder auf 100 Mole Lösung), ist nicht rationell. Sie ist behalten worden, um unmittelbaren Anschluss an die Gesetze der Siedepunktserhöhung zu gewinnen, wo eine derartige Rechnungsweise üblich ist[1]).

Ich habe weiter unten nicht nur diejenigen Versuche berücksichtigt, wo der Meniskus im mittlern Teil der Röhre verschwindet, sondern alle von mir ausgeführten Versuche in die Tabellen aufgenommen, nicht nur, um dem Vorwurf einer willkürlichen Auswahl der Resultate zu entgehen, sondern auch, weil aus den scheinbar missglückten Füllungen sich einige wichtige Konsequenzen ziehen lassen, und gerade diese Versuche für die Bestimmung der kritischen Dichte als unbedingt notwendig erscheinen werden.

Der Anschaulichkeit halber habe ich die Temperatur auf Celsiusgrade umgerechnet, indem ich den Nullpunkt der willkürlichen Skala mit dem Normalthermometer verglichen habe. Die Bestimmung ist mit einem möglichen Fehler von 0·2° behaftet, doch tangiert diese Unsicherheit die unter Δ angegebenen Temperaturdifferenzen nicht.

Tabelle 7.

Diphenylmethan, $CH_2(C_6H_5)_2$. MG. = 168. Schmelzpunkt 26·3° (26—27°)[2]). Das Präparat war auf Filtrierpapier leicht abgepresst und an der Luft getrocknet.

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	$^0/_0$	n	ϑ	Δ	K
↗	81	0·38	—	—	132·60	—	—
↑	69	0·43	2·22	0·0132	134·18	1·58	(120)
↗	105	0·40	2·30	0·0137	134·31	1·71	(125)
↗	106	0·39	2·99	0·0178	135·00	2·40	(135)
↗	70	0·42	3·59	0·0213	135·45	2·85	(133)
⟷	109	0·38	3·71	0·0220	136·12	3·52	160
⟷	107	0·38	6·03	0·0359	138·67	6·07	169
⟷	108	0·38	7·65	0·0455	140·27	7·67	169

Lösungen farblos. $K = 166$

[1]) Beckmann, Diese Zeitschr. **4**, 532 (1889) u. ff. Arbeiten. Bei den hier meist angewandten Verdünnungen kommt offenbar dieser Unterschied der Rechnungsart nur wenig in Betracht.

[2]) Die eingeklammerten Werte sind den Tabellen von Landolt und Börnstein entnommen.

Tabelle 8.

Triphenylmethan, $CH(C_6H_5)_3$. MG. = 244. Schmelzpunkt 91·9° (92°).
Aus Alkohol umkristallisiert.

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
	I. Versuche mit einem ¹/₁°-Thermometer.						
←→	75	0·37	—	—	132·4	—	—
↓	7	0·33	1·37	0·00561	134·1	1·7	(303)
↓	20	0·32	1·81	0·00741	135·1	2·7	(364)
←→	30	0·38	3·92	0·0161	136·9	4·5	280
←→	47	0·38	4·20	0·0172	136·6	4·2	244
↗	32	0·40	7·93	0·0325	140·4	8·0	(246)
←→	48	0·39	8·70	0·0356	142·9	10·5	294
↑	50	0·41	9·00	0·0369	139·8	7·4	(200)
	II. Versuche mit einem ¹/₂₀°-Thermometer.						
↗	79	0·38	—	—	132·60	—	—
←→	84	0·38	1·28	0·00526	134·12	1·52	289
←→	83	0·38	3·38	0·0139	136·37	3·77	272
←→	85	0·38	3·71	0·0152	136·73	4·13	272
↓	86	0·37	7·44	0·0305	143·55	10·95	(359)
							K = 275

In der Kälte schwer löslich; löst sich reichlich beim Erwärmen auf 100°; kristallisiert beim Abkühlen in ausgezeichnet ausgebildeten Kristallen. Lösungen farblos.

Tabelle 9.

Naphtalin, $C_{10}H_8$. MG. = 128. Schmelzpunkt 82° (79·2°).

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
	I. Versuche mit einem ¹/₁°-Thermometer.						
←→	75	0·37	—	—	132·4	—	—
←→	33	0·39	1·20	0·00938	133·4	1·0	107
↗	34	0·40	2·40	0·0187	134·0	1·6	(85·6)
↑	51	0·43	7·83	0·0612	135·4	3·0	(49·0)
↑	36	0·43	8·28	0·0647	138·5	6·1	(94·3)
↗	55	0·40	8·34	0·0652	135·8	3·4	(52·2)
↓	27	0·34	11·7	0·0914	146·8	14·4	(158)
	II. Versuche mit einem ¹/₂₀°-Thermometer.						
↑	80	0·40	—	—	132·60	—	—
↗	90	0·40	0·917	0·00716	133·44	0·84	(117)
←→	88	0·39	2·50	0·0195	134·66	2·06	106
↗	89	0·41	5·02	0·0392	136·51	3·91	(99·7)
←→	87	0·38	9·59	0·0749	142·38	9·78	130
							K = 114

Lösungen farblos.

Tabelle 10.

Anthracen, $C_{14}H_{10}$. MG. = 178. Schmelzpunkt 204.5° (200°).
Umkristallisiert aus Äthylalkohol.

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
			I. Versuche mit einem 1/1°-Thermometer.				
←→	75	0.37	—	—	132.4	—	—
←→	38	0.36	3.08	0.0173	136.6	4.2	243
↗	39	0.41	4.76	0.0267	137.5	5.1	(191)
←→	56	0.39	5.57	0.0313	135.9	3.5	(112)
↗	57	0.41	7.62	0.0428	134.9	2.5	(58.4)
←→	40	0.38	7.71	0.0433	140.1	7.7	178
			II. Versuche mit einem 1/20°-Thermometer.				
↗	81	0.38	—	—	132.60	—	—
↗	94	0.40	1.62	0.00908	134.22	1.62	(178)
←→	92	0.38	1.97	0.0111	134.93	2.33	210
←→	91	0.37	2.12	0.0119	135.21	2.61	219
↑	93	0.42	4.46	0.0251	137.05	4.45	(177)
							K = 212

Sehr schwer löslich in der Kälte, leicht beim Erwärmen. Die Lösungen sind schwach rosa gefärbt.

Tabelle 11.

Phenanthren, $C_{14}H_{10}$. MG. = 178. Schmelzpunkt 101° (100°).

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↗	111	0.39	—	—	132.38	—	—
↑	130	0.41	0.820	0.00461	133.24	0.86	(187)
←→	131	0.39	1.56	0.00877	134.18	1.80	205
←→	133	0.39	3.64	0.0205	136.48	4.10	200
↑	132	0.42	4.74	0.0266	137.03	4.65	(175)
↑	134	0.43	9.06	0.0509	141.07	8.69	(171)
							K = 202

In der Kälte schwer löslich. Lösungen farblos.

Tabelle 12.

α-Naphtol, $C_{10}H_7(OH)$. MG. = 144. Schmelzpunkt 91° (94°).

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↗	111	0.39	—	—	132.36	—	—
↗	119	0.40	0.980	0.00681	133.85	1.49	(219)
↑	118	0.44	3.91	0.0271	137.58	5.22	(192)
							K > 219

Lösungen färben sich beim Erwärmen dunkelbraun.

Tabelle 13.

β-Naphtol, $C_{10}H_7(OH)$. MG. = 144. Schmelzpunkt 122° (122°).

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
			I. Versuche mit einem $^1/_1$°-Thermometer.				
↔	75	0·37	—	—	132·4	—	—
↔	42	0·38	3·30	0·0229	138·8	6·4	279
↓	43	0·36	6·18	0·0429	150·6	18·2	(424)
↓	63	0·39	8·26	0·0574	153·3	20·9	(364)
			II. Versuche mit einem $^1/_{20}$°-Thermometer.				
↗	79	0·38	—	—	132·60	—	—
↔	99	0·37	1·27	0·00882	134·12	2·52	286
↓	95	0·38	4·17	0·0290	141·71	9·11	(315)
↔	97	0·40	8·02	0·0556	148·10	15·5	279
↔	98	0·40	9·56	0·0663	151·00	18·4	277

Farbe der Lösungen schwach grün. $K = 280$

Tabelle 14.

Resorcin, $C_6H_4(OH)_2$. MG. = 110. Schmelzpunkt 110·6° (111°).

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↔	151	0·37	—	—	132·4	—	—
↓	145	0·35	6·09	0·0554	150·0	17·6	318

$K < 318$

Die Meistzahl der mit Resorcin gefüllten Röhren explodierte beim Erhitzen auf die kritische Temperatur, so dass eine genügende Anzahl zuverlässiger Zahlen in diesem Fall nicht erhalten werden konnte.

Tabelle 15.

Diphenylamin, $NH(C_6H_5)_2$. MG. = 169. Schmelzpunkt 55° (54°).

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↗	111	0·39	—	—	132·35	—	—
↔	114	0·38	0·978	0·00578	133·74	1·39	240
↔	115	0·38	1·16	0·00685	133·87	1·52	222
↑	112	0·41	2·26	0·0134	134·99	2·64	(197)
↑	117	0·43	2·98	0·0177	135·47	3·12	(177)
↑	113	0·44	3·26	0·0193	135·54	3·19	(166)

Lösungen farblos. $K = 231$

Tabelle 16.

α-Naphtylamin, $NH_2(C_{10}H_7)$. MG. = 143. Schmelzpunkt 50·6° (50°).

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
			I. Versuche mit einem $^1/_1$°-Thermometer.				
↔	75	0·37	—	—	132·4	—	—
↓	68	0·40	4·52	0·0316	142·3	9·9	(313)
↘	65	0·41	7·66	0·0536	148·3	15·9	(297)

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
			II. Versuche mit einem $^1/_{20}$°-Thermometer.				
↑	80	0·40	—	—	132·60	—	—
←→	100	0·39	1·78	0·0125	135·28	2·68	215
←→	102	0·40	2·95	0·0206	136·98	4·38	212
↓	101	0·38	4·81	0·0336	141·21	8·61	(256)
↓	103	0·36	7·96	0·0556	154·70	22·1	(397)
↓	104	0·38	8·64	0·0604	151·50	18·9	(313)
							K = 213

Farbe der Lösungen rosa; in der Nähe der kritischen Temperatur wird auch der Dampf rosa gefärbt. Oberhalb ϑ_0 Farbe unverändert.

Tabelle 17.

β-Naphtylamin, $NH_2(C_{10}H_7)$. MG. = 143. Schmelzpunkt 113° (112°).

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↗	111	0·39	—	—	132·37	—	—
←→	124	0·39	1·09	0·00762	134·19	1·82	239
↘	125	0·37	2·06	0·0143	136·35	3·98	(277)
←→	126	0·39	2·20	0·0154	135·93	3·56	231
←→	127	0·39	2·79	0·0195	136·89	4·52	232
↑	129	0·45	5·01	0·0351	138·70	6·33	(181)
↑	128	0·43	5·48	0·0384	140·06	7·69	(200)
							K = 234

Lösungen farblos.

Tabelle 18.

Benzil, $(C_6H_5)_2C_2O_2$. MG. = 210. Schmelzpunkt 88·1° (95°).

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→	151	0·37	—	—	132·40	—	—
↘	135	0·36	1·25	0·00596	135·18	2·78	(467)
↘	136	0·37	1·29	0·00614	135·24	2·84	(462)
←→	137	0·36	2·92	0·0139	137·84	5·44	391
↓	138	0·41	6·09	0·0290	146·50	14·10	(485)
							K = 391

Farbe der Lösungen grünlich.

Tabelle 19.

Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$. MG. = 208.

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→	75	0·37	—	—	132·4	—	—
←→	71	0·39	2·32	0·0111	136·0	3·6	323
							K > 323

Das Anthrachinon löst sich in Ammoniak auch in der Hitze äusserst schwer; im Versuchsrohr Nr. 71 ist ein Teil der Substanz ungelöst geblieben. Ausserdem wurden noch drei Versuche mit grössern Substanzmengen angestellt, welche jedoch alle dieselbe kritische Temperatur und auch dieselbe wie im Versuch 71 ergaben, zum Zeichen, dass die der Konzentration 2·32 % Anthrachinon entsprechende Lösung schon gesättigt war.

Die Farbe der Lösungen war schön rosa.

Tabelle 20.

Kampfer, $C_{10}H_{16}O$. MG. = 152. Schmelzpunkt 174° (175°).

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→	151	0·37	—	—	132·40	—	—
←→	139	0·38	0·23	0·0015	132·51	0·11	72·7
←→	141	0·39	6·24	0·0410	136·04	3·64	88·7
↑	142	0·42	7·02	0·0461	132·77	0·37	(8·02)
							K = 81

Lösungen farblos.

Tabelle 21.

d-Weinsäuredimethylester, $C_6H_{10}O_6$. MG. = 178. Schmelzpunkt 46° (48°).

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→	151	0·37	—	—	132·40	—	—
←→	149	0·38	1·03	0·00581	134·74	2·34	403

Lösungen farblos.

Tabelle 22.

Harnstoff, $CO(NH_2)_2$. MG. = 60. Schmelzpunkt 131·8° (132°).

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→	151	0·37	—	—	132·40	—	—
←→	148	0·37	0·78	0·0130	135·60	3·20	246
←→	146	0·41	1·94	0·0323	138·74	6·34	196
←→	147	0·41	4·21	0·0700	146·20	13·80	197
							K = 213

Lösungen farblos.

4. Diskussion.

Es ist zunächst die Frage zu beantworten, inwiefern man ähnlich wie bei reinen Stoffen auch bei Lösungen von einer kritischen Temperatur zu sprechen berechtigt ist. Bei der Besprechung der kritischen Erscheinungen in reinem Ammoniak wurde die kritische Temperatur in Natterers Röhren dahin definiert, dass es die Temperatur der grössten Dichte des gesättigten Dampfes und der

kleinsten Dichte der damit im Gleichgewicht stehenden Flüssigkeit ist. Diese Definition ist nun, wie weiter unten gezeigt wird, für die Lösungen nicht mehr gültig. Die Wahl des Momentes, wo der Meniskus gerade im mittlern Teil der Nattererschen Röhre verschwindet für die „kritische Temperatur der Lösung", erscheint also zunächst willkürlich.

Eine allgemeine Definition der kritischen Phase hat W. Gibbs[1]) gegeben: „es ist diejenige Phase, in welcher der Unterschied zwischen zwei koexistierenden Phasen verschwindet."

Auf Grund der Gibbsschen Definition haben Duhem und Caubet[2]) bei Gemischen von zwei Gasen diejenige Temperatur als die kritische Temperatur bezeichnet, „bei welcher das spezifische Volumen des Dampfes gleich dem spezifischen Volumen der Flüssigkeit ist, ebenfalls die beiden Phasen: Flüssigkeit und Dampf zu einer einzigen homogenen Phase zusammenfliessen, schliesslich die, bei welcher sowohl die Konzentrationen, als auch alle andern physikalischen Eigenschaften identisch werden."

Offenbar gilt genau dieselbe Definition auch für Lösungen.

Betrachten wir zwei Röhrchen von gleichen Volumen und gleicher Konzentration, aber von ungleichem, doch nicht sehr verschiedenem Füllungsgrad: α_1 und α_2. Es sei $\alpha_1 < \alpha_2$. Es verschwinde in der ersten Röhre der Meniskus im untern Teil bei einer Temperatur ϑ_1, in der zweiten im obern Teil der Röhre bei einer Temperatur ϑ_2[3]). Bei der Temperatur ϑ_1 ist das Rohr mit dem gesättigten Dampfe gerade gefüllt; bei ϑ_2 ist dasselbe gerade mit der Flüssigkeit unter dem Druck ihres gesättigten Dampfes gefüllt. Offenbar ist die Dichte im ersten Fall (d_1) kleiner als im zweiten (d_2), weil nach Voraussetzung $\alpha_1 < \alpha_2$ ist. Es muss nun (nach dem Stetigkeitsprinzip) irgendwo zwischen α_1 und α_2 ein derartiger Füllungsgrad, α_0, existieren, wo der Meniskus gerade im mittlern Teil verschwindet (bei einer Temperatur ϑ_0). In diesem Moment ist die Dichte der Flüssigkeit gleich der Dichte des gesättigten Dampfes. Die Temperatur ϑ_0 ist also die kritische Temperatur, die zugehörige Dichte — die kritische Dichte, der Füllungsgrad α_0 — der kritische Füllungsgrad.

[1]) Thermodynamische Studien, übersetzt von Ostwald, S. 153; Leipzig 1892.

[2]) Diese Zeitschr. **40**, 289 (1902).

[3]) Ein Fall, wo der Meniskus bei höherm Füllungsgrad im untern Teil, bei kleinerm Füllungsgrad im obern Teil verschwinden würde, ist bisher noch nicht realisiert worden; er würde bedeuten, dass die Dichte des Dampfes grösser ist als die Dichte der Flüssigkeit, die Flüssigkeit also auf dem Dampf schwimmen müsste.

van der Waals[1]) hat die in Frage stehende Temperatur als den Faltenpunkt (point de plissement) bezeichnet, und diese Bezeichnung ist auch von Kuenen[2]) adoptiert worden, jedoch erklärt sich dieser Forscher in einer der letzten Abhandlungen[3]) mit der Nomenklatur von Duhem und Caubet einverstanden.

Es erübrigt nur noch, einige Worte über die jeweilige Konzentration der Phasen zu sagen. Die in den Tabellen angegebene Konzentration bezeichnet das Verhältniss des Gesamtgewichts der gelösten Substanz zum Gesamtgewicht des Lösungsmittels (multipliziert mit 100). Es ist also die sogenannte „mittlere Konzentration"[4]) des Systems. Über die Konzentration der einzelnen Phasen können wir ohne Kenntnis der relativen Mengen der beiden Phasen und des Verteilungskoeffizienten der gelösten Substanz nichts aussagen. Sie ist aber für uns auch gar nicht nötig. Denn: verschwindet der Meniskus im obern Teil, so ist in diesem Moment die „mittlere Konzentration" des Systems gleich der Konzentration der flüssigen Phase (Duhems „Siedepunkt"), verschwindet er hingegen im untern Teil, so ist sie gleich der Konzentration der Substanz im gesättigten Dampf (Duhems Taupunkt). Verschwindet er schliesslich in der Mitte, so ist die mittlere Konzentration in diesem Moment gleich der Konzentration der kritischen Phase. Dieses ist nun leicht einzusehen, wenn man überlegt, dass bei einer unendlich kleinen Temperaturerhöhung über ϑ_0 hinaus das System homogen wird. Da nun nach Voraussetzung die Eigenschaften derselben (also auch Konzentration) bei der kritischen Temperatur keine Unstetigkeit erfahren sollen, so müssen bei einer nur unendlich wenig unterhalb der kritischen gelegenen Temperatur die Konzentrationen der beiden Phasen sich nur unendlich wenig voneinander unterscheiden und auch von der Konzentration des Systems bei $\vartheta_0 + d\vartheta$ nur wenig verschieden sein. Also stellen die in den Tabellen angegebenen mittlern Konzentrationen gleichzeitig auch die „wahren" Konzentrationen der unter den angegebenen Umständen im Gleichgewicht befindlichen Phasen dar.

Nachdem nun die theoretische Bedeutung der Zahlen gerechtfertigt worden ist, ist es am Platze, ihre Ergebnisse einer Betrachtung zu unterziehen, und da handelt es sich um die Erledigung folgender vier Fragen, nämlich welches ist der Einfluss:

---

[1]) Diese Zeitschr. **5**, 133 (1890).
[2]) Arch. néerl. **26**, 354 (1893).
[3]) Diese Zeitschr. **41**, 43 (1902).
[4]) Caubet, Diese Zeitschr. **40**, 257 (1902).

1. der Konzentration;
2. des Füllungsgrades;
3. der Natur der gelösten Substanz;
4. der Natur des Lösungsmittels?

Von diesen vier Fragen können aber nur die ersten drei hier eine Beantwortung finden, da die vierte einen Vergleich zwischen verschiedenen Lösungsmitteln erfordert und daher erst im Anschluss an die an Lösungen in Schwefeldioxyd gewonnenen Ergebnisse behandelt werden kann.

Was nun zunächst den Einfluss der Konzentration auf die kritische Temperatur anbetrifft, so ist aus den Zahlen ersichtlich, dass dieser Einfluss in der Tat ein enormer ist. Es braucht aus den Tabellen nur hervorgehoben zu werden, dass ein Zusatz von 0·78 g

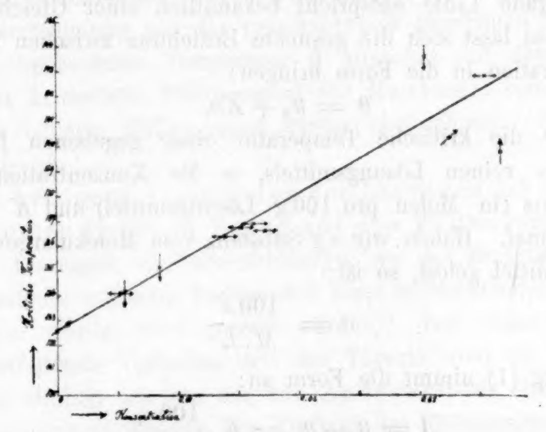


Fig. 7. NH_3 + Triphenylmethan.

Harnstoff zu 100 g NH_3 (also eine ca. $^1/_{10}$-normale Lösung) die kritische Temperatur um 3·20° erhöht, ein Zusatz aber von 4·2 g derselben Substanz zu 100 g Ammoniak (also eine ca. 0·7-normale Lösung) eine Erhöhung von 13·8° aufweist! Die kritische Temperatur ist also tatsächlich ein äusserst empfindliches Reagens auf gewisse (schwer flüchtige) Verunreinigungen, wie das schon Knietsch[1]) und auch Pictet und Altschul[2]) gefunden haben.

In Bezug auf die quantitative Beziehung zwischen der Konzentration der Lösung und ihrer kritischen Temperatur, kann man sich der in Fig. 7 dargestellten Kurve bedienen, in welcher die Abscissen Konzen-

[1]) Lieb. Ann. **259**, 116 (1890); Diese Zeitschr. **16**, 731 (1895).
[2]) Diese Zeitschr. **16**, 26 (1895).

trationen, die Ordinaten die zugehörigen kritischen Temperaturen bezeichnen. Die durch die Punkte gezogenen Pfeile bedeuten die Art des Verschwindens des Meniskus. Als Beispiel ist Triphenylmethan gewählt worden, an dem die Bestimmungen am vollständigsten ausgefallen sind. Man ersieht aus der Figur, dass die Punkte ziemlich regellos in der Zeichenebene zerstreut sind; zieht man aber nur diejenigen Punkte in Betracht, wo der Meniskus in der Mitte verschwindet (in der Zeichnung durch einen Querpfeil ⟷ angedeutet), so lässt sich durch sie mit grosser Annäherung eine gerade Linie ziehen. Ein „Gang“ der Geraden lässt sich kaum bemerken. Die Punkte mit einem nach oben gerichteten Pfeil liegen unterhalb der Geraden, oberhalb derselben kommen die mit einem nach unten zeigenden Pfeil bezeichneten Punkte zu liegen.

Eine gerade Linie entspricht bekanntlich einer Gleichung ersten Grades, und so lässt sich die gesuchte Beziehung zwischen Temperatur und Konzentration in die Form bringen:

$$\vartheta = \vartheta_0 + Kn, \tag{1}$$

in welcher ϑ die kritische Temperatur einer gegebenen Lösung, ϑ_0 diejenige des reinen Lösungsmittels, n die Konzentration der gelösten Substanz (in Molen pro 100 g Lösungsmittel) und K eine Konstante bezeichnet. Haben wir s g Substanz vom Molekulargewicht M in L g Lösungsmittel gelöst, so ist:

$$n = \frac{100\,s}{M.L}$$

und Gleichung (1) nimmt die Form an:

$$\Delta = \vartheta - \vartheta_0 = K\frac{100\,s}{M.L}, \tag{2}$$

also eine Form, welche der bekannten Formel von Raoult[1]) für die Siedepunktserhöhung völlig analog ist.

Die Konstante K ist in unserm Fall: die molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur; der Kürze halber werde ich diese Grösse weiter als den „Konzentrationskoeffizienten der kritischen Temperatur“, oder durchweg „Konzentrationskoeffizienten“ bezeichnen.

In die Tabellen 7—22 sind die Konzentrationskoeffizienten mit aufgenommen worden. Mustert man die Tabellen durch, so bemerkt man, dass für einen und denselben Stoff die Konstanten K sich wenig voneinander unterscheiden in den Fällen, wo der Meniskus in der Mitte verschwindet. Die Abweichungen vom Mittel betragen nur

[1]) Compt. rend. **87, 167** (1878).

einige Prozente: sie sind bald positiv, bald negativ — unabhängig von der Konzentration der Lösung. Die Formel (1) ist also in dem untersuchten Konzentrationsgebiet mit der Erfahrung im Einklang.

Dagegen sind die Konzentrationskoeffizienten stets höher, wenn der Meniskus unten verschwindet, sie sind niedriger, wenn er im obern Teil der Röhre zum Verschwinden kommt. Die Abweichungen sind um so grösser, je mehr der Füllungsgrad sich vom „krischen" Füllungsgrad unterscheidet. Mit andern Worten: ist der Füllungsgrad zu klein, so ist die beobachtete Temperatur ϑ höher als die kritische, ist er hingegen zu gross, so ist ϑ niedriger als die kritische Temperatur.

Der Einfluss des Füllungsgrades auf die kritische Temperatur der Lösungen ist also von dem Verhalten der reinen Substanzen wesentlich verschieden: denn es wurde bei reinem Ammoniak (S. 457) in Übereinstimmung mit der von Stoletow gegebenen Theorie gezeigt, dass die beobachtete Temperatur ϑ zunächst mit dem Füllungsgrad steigt, bei kritischem Füllungsgrad ihr Maximum erreicht, um dann bei noch höherm Füllungsgrad wieder abzunehmen. Hier nimmt sie aber stetig ab.

Die kritische Temperatur der Lösungen ist also kein ausgezeichneter Punkt in Bezug auf den Füllungsgrad.

Bei Lösungen im Schwefeldioxyd, wo der Einfluss des Füllungsgrades auf die kritische Temperatur einer systematischen Untersuchung unterzogen wurde, wird gezeigt werden[1]), dass dieses auf den ersten Blick auffallende Verhalten mit der Theorie wohl im Einklang steht, und dass ähnlich wie aus der von Andrews[2]) für einen einheitlichen Körper gegebenen Theorie der Einfluss des Füllungsgrades auf die kritische Temperatur reiner Substanzen sich voraussehen lässt[3]), ebenso auch aus der Theorie von van der Waals und Duhem für Gemische der Einfluss des Füllungsgrades auf die kritische Temperatur der Lösungen sich unmittelbar ableiten lässt.

Zur vorläufigen Orientierung mag die folgende Erklärung des eigentümlichen Verhaltens der Lösungen dienen. Betrachten wir wieder zwei Röhrchen von gleichem Volumen und gleicher Konzentration, aber ungleichem, doch nicht sehr verschiedenem Füllungsgrad: α_1 und α_2 im Moment, wo der Meniskus verschwindet: er verschwinde im ersten Röhrchen unten, im zweiten oben, also sei: $\alpha_1 < \alpha_2$. In diesem Moment

[1]) Vergl. Seite 485 und 497.
[2]) Pogg. Ann., Ergänzungsbd. 5, 64 (1871).
[3]) Stoletow, loc. cit.

ist die Konzentration der Gasphase im ersten der Konzentration der Flüssigkeitsphase im zweiten gleich, nicht aber die Konzentration der flüssigen Phase im ersten Rohr. Nehmen wir an, dass der gelöste Stoff in der flüssigen Phase vorwaltet, was wegen seiner Schwerflüchtigkeit jedenfalls wahrscheinlich ist, so ist die Lösung im ersten Rohr konzentrierter als im zweiten, und da die kritische Temperatur mit der Konzentration steigt, so wird sie im ersten Fall höher sein als im andern, was mit der Erfahrung übereinstimmt.

Einfluss der Natur der gelösten Substanz. Für die Erhöhung der Siedetemperatur ist für nicht flüchtige Stoffe das Molekulargewicht der gelösten Substanz allein massgebend: „äquimolekulare Mengen erhöhen den Siedepunkt eines und desselben Lösungsmittels um die gleiche Anzahl von Graden", so lautet der bekannte von Raoult[1]) zum ersten Male aufgestellte Satz. Wir wollen jetzt der Frage näher treten, ob dieser Satz in gleichem Mass für die Erhöhung der „absoluten Siedetemperatur" der Lösungen gilt: ist der Konzentrationskoeffizient für alle Stoffe derselbe, und die Erhöhung der kritischen Temperatur eine kolligative[2]) Eigenschaft, oder wird sie von der Konstitution des gelösten Stoffes beeinflusst?

Die nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht über die gefundenen Konzentrationskoeffizienten K. Zum Vergleich sind die von Franklin und Kraus[3]) gefundenen „Siedeerhöhungen" in Ammoniak (E), und ausserdem die Molekulargewichte und Siedepunkte der Verbindungen aufgenommen worden.

Auf den ersten Blick stellen die Zahlen der Tabelle ein buntes Durcheinander dar: es ist daher notwendig, an ihnen eine Kritik zu üben[4]).

Die Stoffe lassen sich auf Grund ihrer Konzentrationskoeffizienten in drei Gruppen einteilen:

1. solche mit kleinstem K: Naphtalin und Kampfer; es sind die am leichtesten flüchtigen Stoffe, welche schon bei Zimmertemperatur sublimieren;

2. solche, deren Koeffizient zwischen 212 und 275 sich befindet: Kohlenwasserstoffe, Amine und Harnstoff; es sind Körper, welche auch sonst in verschiedenen Lösungsmitteln sich normal verhalten, und bei denen eine Reaktion mit dem Medium so gut wie ausgeschlossen ist;

---

[1]) Compt. rend. 87, 167 (1878).

[2]) Ostwald, Lehrbuch d. allgemeinen Chemie 1. 1122.

[3]) Amer. Chem. Journ. 20, 820 (1898).

[4]) Bei der Kritik der Ergebnisse hatte ich mich der wertvollen Ratschläge des Herrn Prof. Walden zu erfreuen.

Tabelle 23.

Zusammenstellung der Konzentrationskoeffizienten für Lösungen in NH_3.

Substanz	Formel	Molekular-gewicht	Siede-temperatur[1])	E	K
	A. Kohlenwasserstoffe.				
1. Diphenylmethan	$CH_2(C_6H_5)_2$	168	261	—	166
2. Triphenylmethan	$CH(C_6H_5)_3$	244	359	—	275
3. Naphtalin	$C_{10}H_8$	128	217	—	(114)
4. Anthracen	$C_{14}H_{10}$	178	> 360	—	212
5. Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	178	340	—	202
					218
	B. Amine.				
6. Diphenylamin	$NH(C_6H_5)_2$	169	310	—	231
7. α-Naphtylamin	$NH_2(C_{10}H_7)$	143	300	—	213
8. β-Naphtylamin	$NH_2(C_{10}H_7)$	143	?	—	234
					226
	C. Säureamide.				
9. Harnstoff	$CO(NH_2)_2$	60	?	3·11	213
	D. Alkohole.				
10. α-Naphtol	$C_{10}H_7(OH)$	144	279	—	> 219
11. β-Naphtol	$C_{10}H_7(OH)$	144	287	—	280
12. Resorcin	$C_6H_7(OH)_2$	110	280	3·52	< 318
	E. Ketone.				
13. Benzil	$C_2O_2(C_6H_5)_2$	210	?	—	391
14. Anthrachinon	$C_{14}H_8O_2$	208	374	—	> 323
15. Kampfer	$C_{10}H_{16}O$	152	204	—	81
	F. Ester.				
16. *d*-Weinsäure-dimethylester	$C_2H_2(OH)_2(COOCH_3)_2$	178	280	—	403

3. Stoffe mit höherm K: Alkohole, Ketone und Weinsäureester; hierzu ist aber zu bemerken:

a) dass hydroxylhaltige Körper auch sonst in hydroxylfreien Medien Polymolekeln bilden[2]); dann müsste aber der Koeffizient kleiner ausfallen;

b) dass hydroxylhaltige Körper auch bei kritischer Temperatur polymer bleiben[3]);

c) dass OH- und CO-haltige Körper mit NH_3 chemisch reagieren können, z. B. nach:

---

[1]) Landolt-Börnstein, Tabellen, Seite 163, Berlin 1894.

[2]) van 't Hoff, Vorlesungen **2**, 52.

[3]) van 't Hoff, Vorlesungen **3**, 15. 78. — Guye, Arch. de Phys. (3) **31**, 1 (1894).

$$R.OH + NH_3 = RNH_2 + H_2O$$

oder:

$$RNH_2 + ROH = R_2NH + H_2O.$$

Diese Reaktion wird sogar technisch zur Darstellung von β-Naphtylamin aus Naphtol angewendet[1]). Offenbar wird durch eine derartige Reaktion die Anzahl Molekeln (n in der Formel (1) S. 468) vergrössert, und infolgedessen erscheinen auch Δ und der daraus berechnete Koeffizient K grösser. Zur Stütze einer derartigen Annahme sei erwähnt, dass die Meistzahl der Explosionen gerade bei dieser Körperklasse, wahrscheinlich infolge einer Einwirkung des gebildeten Wassers auf Glas, vorgekommen war (vgl. z. B. Tab. 14).

Sieht man also vor der Hand von leicht flüchtigen Stoffen und solchen, die mit dem Lösungsmittel reagieren, ab, so erweist sich die molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur als von der Natur des gelösten Stoffes unabhängig, und zwar für Ammoniak als Lösungsmittel im Mittel gleich 219.

Immerhin würde es gewagt erscheinen, diesen Schluss zu ziehen, wenn nicht durch die folgenden Bestimmungen mit Schwefeldioxyd eine willkommene Bestätigung dieses Schlusses beigebracht wäre (siehe Tabelle 43).

III. Schwefeldioxyd als Lösungsmittel.

1. Das Schwefeldioxyd.

Mit dem Ammoniak teilt das Schwefeldioxyd die Eigenschaft der Beständigkeit bei höhern Temperaturen und eines ausgesprochenen Lösungsvermögens[2]) sowohl anorganischen wie organischen Körpern gegenüber; seine Verflüssigung geschieht noch leichter als diejenige des Ammoniaks; auch kommt es im Handel in ziemlich reinem Zustand vor. Zwar ist die kritische Temperatur des Schwefeldioxyds um ca. 25° höher als diejenige des Ammoniaks[3]); dafür beträgt aber der kritische Druck nur ca. 80 Atmosphären[4]), was für die Widerstandsfähigkeit des Glases nicht allzu gefährlich ist. In der Tat ist während der Experimente mit Schwefeldioxyd kein einziges Rohr explodiert, ein Umstand, der viel eher planmässige und vollständigere Versuchsreihen mit diesem Lösungsmittel auszuführen erlaubte, als das bei Ammoniak der Fall war.

---

1) Beilstein, Handbuch **2**, 591 (1896).

2) P. Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2863 (1899).

3) 156·0 nach Cailletet und Mathies, Compt. rend. **104**, 1563 (1887).

4) 78·9 Atmosphären nach Sajontschewsky, Beibl. **3**, 741 (1879).

Das flüssige Schwefeldioxyd war ein käufliches Produkt[1]) von sehr guter Qualität. Es war dasselbe Präparat, welches schon im hiesigen Laboratorium zu mehrfachen Untersuchungen gedient hatte. Es wurde aus der Bombe direkt über Chlorcalcium und Schwefelsäure abdestilliert, in starkwandigen Selterswasserflaschen über Phosphorpentoxyd längere Zeit stehen gelassen und von diesen aus nochmals in Flaschen hineindestilliert, welche mit einem Glashahn versehen waren und es erlaubten, zu beliebiger Zeit eine beliebige Menge des Lösungsmittels zu entnehmen. Um während der Füllung der Röhrchen einen allzu starken Druck zu vermeiden, wurde die Flasche mit Schwefeldioxyd vorher auf 0° abgekühlt.

Die spezifische Leitfähigkeit des so gereinigten Schwefeldioxyds beträgt $0{\cdot}15.10^{-5}$ bis $0{\cdot}25.10^{-5}$ Einheiten. Sie ist höher als die Leitfähigkeit des „reinen" Schwefeldioxyds[2]), jedoch ist der Unterschied der Beschaffenheit der Elektroden zuzuschreiben, welche sich erwiesenermassen nur schwer von den ihnen anhaftenden Stoffen (Luft und Wasser) völlig befreien lassen.

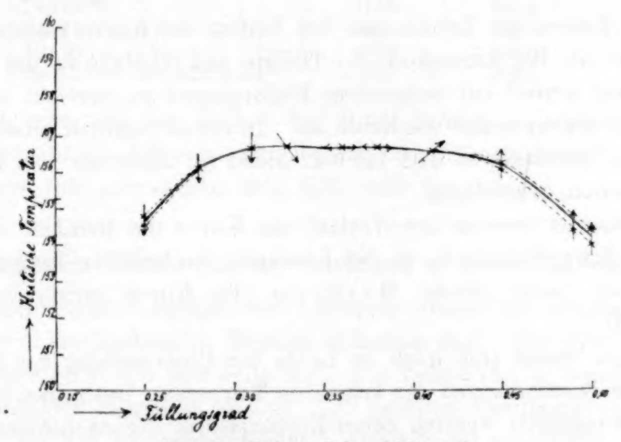


Fig. 8. Reines Schwefeldioxyd.

Zunächst wurde die kritische Temperatur des reinen Schwefeldioxyds bei wechselndem Füllungsgrad bestimmt. Die Anordnung der Versuche war dieselbe wie bei Ammoniak; ein in $^1/_{10}{}^0$ geteiltes Thermometer wurde angewendet. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle enthalten; die Bezeichnungen sind dieselben wie Seite 459 angegeben. Graphisch ist der Einfluss des Füllungsgrades in der Fig. 8 dargestellt,

[1]) Bezogen von der Firma Akt.-Ges. f. chem. Industrie, Rheinau.

[2]) Walden und Centnerszwer, Diese Zeitschr. **39**, 520 (1902).

deren Abscissen die Füllungsgrade, deren Ordinaten die beobachteten kritischen Temperaturen bezeichnen. Die obern Punkte beziehen sich auf den Moment des Verschwindens des Meniskus, die untern auf den Moment seines Wiedererscheinens, die mittlern auf die mittlere Temperatur.

Tabelle 24.

Reines Schwefeldioxyd (Einfluss des Füllungsgrades).

N	$\frac{v_1}{v_2}$	ϑ_1	ϑ_2	ϑ
↓ 152	0·25	154·69	154·59	154·64
↓ 153	0·28	156·19	156·04	156·11
↓ 154	0·31	156·69	156·65	156·67
↘ 155	0·33	156·71	156·69	156·70
↔ 156	0·36	156·68	156·67	156·67
↔ 157	0·38	156·69	156·67	156·68
↗ 158	0·41	156·59	156·49	156·54
↑ 159	0·45	156·27	156·10	156·18
↑ 161[1])	0·49	154·64	154·31	154·47
↑ 160	0·50	154·34	154·00	154·17

Die Zahlen der Tabelle und der Verlauf der Kurve bestätigen noch deutlicher als bei Ammoniak die Theorie von Stoletow: die kritische Temperatur nimmt mit steigendem Füllungsgrad zu, erreicht ein Maximum und nimmt später wiederum ab. In einem ziemlich grossen Intervall: vom Füllungsgrad 0·31 bis 0·42 bleibt sie allerdings vom Füllungsgrad ziemlich unabhängig.

Anderseits beweist der Verlauf der Kurve die Reinheit des angewandten Schwefeldioxyds, da bei Lösungen die kritische Temperatur im allgemeinen nicht einem Maximum der Kurve entspricht (siehe Seite 469).

Ausser diesen sind noch im Laufe der Untersuchung zur Kontrolle zahlreiche Bestimmungen der kritischen Temperatur des reinen Schwefeldioxyds ausgeführt worden, deren Ergebnisse in der nachstehenden Tabelle 25 enthalten sind. Als Mittel ergibt sich daraus für ϑ_0 156·67°, was nach Vergleich mit dem Normalthermometer für die kritische Temperatur des Schwefeldioxyds 157·26° ± 0·2 ergibt.

Die in der Literatur vorhandenen Angaben[2]) über die kritische Temperatur des Schwefeldioxyds schwanken recht bedeutend, wie die nachstehende Zusammenstellung (Tabelle 26) zeigt:

[1]) Das Röhrchen 161 enthielt etwas Luft, welche jedoch die kritische Temperatur nicht wesentlich zu beeinflussen scheint.

[2]) Heilborn, Diese Zeitschr. 7, 602 (1891).

Tabelle 25.

Reines Schwefeldioxyd.

N	$\frac{v_1}{v_2}$	ϑ_1	ϑ_2	ϑ
⟷ 182	0·39	156·73	156·69	156·71
⟷ 188	0·37	156·63	156·63	156·63
⟷ 194	0·38	156·69	156·68	156·68
⟷ 206	0·38	156·65	156·62	156·63
⟷ 212	0·37	156·70	156·70	156·70
⟷ 304	0·39	156·70	156·70	156·73
⟷ 330	0·38	156·61	156·61	156·61
				ϑ_0 = 156·67

Tabelle 26.

Kritische Temperatur des reinen Schwefeldioxyds.

Verfasser	Jahr	ϑ_0
Sajontschewsky[1]	1879	155·4
Ladenburg[2]	1878	157—161
Drion[3]	1859	157·0
Clark[4]	1880	157·0
Jouk[5]	1881	155·0
Cailletet und Mathias[6]	1887	156·0

Wenn man aus den Zahlen das Mittel nimmt, so ergibt sich als die wahrscheinliche kritische Temperatur des Schwefeldioxyds 156·6°, was der von mir gefundenen Zahl sehr nahe kommt.

2. Kritische Temperatur der Lösungen in Schwefeldioxyd.

Nunmehr sind Versuche mit Lösungen ausgeführt worden, deren Ergebnisse in nachstehenden Tabellen enthalten sind. Über die Bezeichnungen siehe Seite 454 und Seite 459. Die Temperaturen beziehen sich auf die direkten Angaben des in $^1/_{10}{}^0$ geteilten Thermometers. Eine Korrektur auf das Normalthermometer wurde nicht ausgeführt.

Über die Mittelwerte aus K vgl. Seite 491.

Die eingeklammerten Schmelzpunkte sind den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen.

---

[1]) Beibl. **3,** 741 (1879).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **11,** 818 (1878).
[3]) Ann. Chim. Phys. (3) **56,** 221 (1859).
[4]) Phil. Mag. (5) **10,** 149 (1880).
[5]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **13,** 229 (1881).
[6]) Compt. rend. **104,** 1563 (1887).

Tabelle 27.

Triphenylmethan, $(C_6H_5)_3CH$. MG. = 244. Schmelzpunkt 91·9° (92°).

Umkristallisiert aus Alkohol und getrocknet.

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
				I.			
↘	162	0·34	—	—	156·70	—	—
↓	163	0·34	0·477	0·00195	158·96	2·26	1160
↘	165	0·35	0·779	0·00319	160·49	3·79	1190
↘	164	0·36	1·38	0·00564	162·57	5·87	1040
				II.			
↔	182	0·39	—	—	156·71	—	—
↗	186	0·41	0·499	0·00205	158·34	1·63	798
↗	184	0·39	0·595	0·00244	158·65	1·94	796
↗	183	0·41	0·857	0·00351	159·31	2·60	740
↑	185	0·43	1·60	0·00658	161·18	4·47	681
↑	187	0·46	2·42	0·00993	162·45	5·74	578
				III.			
↔	250	0·35	—	—	156·72	—	—
↔	254	0·38	0·615	0·00252	159·06	2·34	928
↔	262	0·38	1·000	0·00410	160·60	3·88	946
↔	265	0·40	1·545	0·00633	162·65	5·93	939
↔	266	0·40	2·092	0·00858	164·50	7·78	908
↔	275	0·41	2·680	0·01098	166·84	10·12	921[1]
							K = 928

Farbe der Lösungen schwach grün.

Da der Schmelzpunkt mit dem in der Literatur angegebenen gut übereinstimmte, so wurde das Präparat als rein angesehen. Nachdem die Versuche beendet waren, erschien die Arbeit von Ullmann[2]). Es erwies sich, dass auch mein Präparat mit H_2SO_4 eine Färbung zeigte. Ein von Prof. Walden hergestelltes reines Präparat zeigte den Schmelzpunkt 95°. Die an diesem Präparat nachträglich bestimmte Konstante ergab den Wert: 769.

Tabelle 28.

Naphtalin, $C_{10}H_8$. MG. = 128. Schmelzpunkt 81° (79·2°).

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
				I.			
↘	162	0·34	—	—	156·70	—	—
↘	170	0·34	0·280	0·00218	157·67	0·97	444
↘	171	0·34	0·950	0·00743	159·10	2·40	324
↘	169	0·36	1·38	0·0108	160·68	3·98	370

---

[1]) Interpoliert aus der Tabelle 44.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1810 (1902).

N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
			II.			
↔ 194	0·38	—	—	156·68	—	—
↗ 195	0·40	0·462	0·00361	157·82	1·14	315
↗ 197	0·41	0·911	0·00711	159·12	2·44	343
↗ 199	0·41	1·31	0·0103	160·20	3·52	344
↑ 196	0·45	1·52	0·0119	159·69	3·01	253
↑ 198	0·44	2·00	0·0156	161·35	4·67	299
			III.			
↔ 277	0·36	—	—	156·70	—	—
↔ 282	0·39	0·427	0·00334	158·05	1·35	405
↔ 287	0·37	1·216	0·00950	160·58	3·88	408
↔ 297	0·39	1·936	0·01513	162·63	5·93	392
↔ 295	0·39	2·464	0·01925	164·28	7·58	394 [1])
						$K = 400$

Farbe der Lösungen grün.

Tabelle 29.

Anthracen, $C_{14}H_{10}$. MG. = 178. Schmelzpunkt 204° (200°).
Umkristallisiert aus Alkohol.

N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
			I.			
↘ 162	0·34	—	—	156·70	—	—
↓ 167	0·34	1·01	0·00567	162·29	5·59	986
↘ 166	0·34	1·10	0·00619	161·61	4·91	792
↘ 168	0·36	1·37	0·00771	163·76	7·06	916
			II.			
↔ 188	0·37	—	—	156·63	—	—
↔ 192	0·39	0·199	0·00112	157·42	0·79	705
↔ 189	0·39	0·352	0·00198	157·89	1·26	637
↗ 190	0·40	0·860	0·00483	159·87	3·24	670
↗ 193	0·43	1·33	0·00750	161·06	4·43	592
↑ 191	0·43	1·41	0·00794	161·46	4·83	608
			III.			
↔ 304	0·38	—	—	156·69	—	—
↔ 305	0·37	0·445	0·00250	158·65	1·96	783
↔ 310	0·39	0·944	0·00531	160·60	3·91	738
↔ 320	0·40	1·477	0·00830	162·68	5·99	722 [2])
↔ 323	0·40	2·113	0·01186	165·47	8·78	739
↔ 329	0·40	2·478	0·01393	166·58	9·89	710
						$K = 738$

Schwer löslich in der Kälte, leicht bei höherer Temperatur. Farbe der Lösungen orange-rot; bleibt oberhalb ϑ_0 unverändert.

[1]) Interpoliert nach Tabelle 45.
[2]) Interpoliert nach Tabelle 46.

Tabelle 30.

Phenanthren, $C_{14}H_{10}$. MG. = 178. Schmelzpunkt 101° (100°).

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
				I.			
←→	249	0·36	—	—	156·62	—	—
←→	237	0·39	0·787	0·00443	159·81	3·19	721
←→	238	0·39	1·33	0·00746	162·13	5·51	738
↗	239	0·41	1·82	0·01023	163·17	6·55	641
				II.			
↗	361	0·41	—	—	156·66	—	—
↗	362	0·41	0·631	0·00355	158·72	2·06	581
↑	364	0·46	0·760	0·00428	157·99	1·33	310
↑	363	0·44	1·59	0·00893	160·40	3·74	419
↑	366	0·54	1·66	0·00931	155·70	—	—
↑	365	0·48	1·82	0·0103	160·61	—	—

Farbe der Lösungen gelb. $K = 729$

Tabelle 31.

Kampfer, $C_{10}H_{16}O$. MG. = 152. Schmelzpunkt 174° (175°).

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→	249	0·36	—	—	156·59	—	—
←→	247	0·38	0·991	0·00652	159·34	2·75	421
↗	248	0·39	1·08	0·00711	159·51	2·92	411
↗	246	0·40	1·83	0·0120	161·35	4·76	396

Lösungen farblos. $K = 421$

Tabelle 32.

Diphenylamin, $NH(C_6H_5)_2$. MG. = 169. Schmelzpunkt 55° (54°).

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
				I.			
↘	181	0·33	—	—	156·70	—	—
↓	173	0·34	0·587	0·00347	160·25	3·55	1020
↘	174	0·36	1·06	0·00628	162·37	5·67	902
↘	172	0·37	1·80	0·0106	165·96	9·26	869
				II.			
←→	200	0·39	—	—	156·70	—	—
↑	202	0·43	0·344	0·00204	157·76	1·06	520
↑	203	0·43	0·880	0·00521	159·76	3·06	587
↑	204	0·45	1·30	0·00769	160·73	4·03	524
↑	201	0·45	1·30	0·00771	160·26	3·56	462
↑	205	0·47	2·95	0·0175	165·42	8·72	500

$K = 775$

Farbe der Lösungen rotbraun. Beim Erwärmen werden die Lösungen heller gefärbt, hellgelb. Diese Färbung bleibt oberhalb ϑ_0, während schon einige Grade unterhalb ϑ_0 die Färbung sich auch dem Dampf mitteilt.

Tabelle 33.

α-Naphtylamin, $NH_2(C_{10}H_7)$. MG. = 142. Schmelzpunkt 51° (50°).

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
				I.			
↔	181	0·33	—	—	156·70	—	—
↓	179	0·33	0·218	0·00152	158·14	1·44	946
↘	180	0·36	1·02	0·00711	162·70	6·00	843
↘	178	0·38	2·52	0·0176	170·25	13·55	769
				II.			
↔	212	0·37	—	—	156·70	—	—
↗	213	0·40	0·461	0·00322	158·81	2·11	655
↑	215	0·42	0·733	0·00513	159·78	3·08	601
↑	214	0·43	1·10	0·00769	161·08	4·38	570
↑	216	0·43	1·34	0·00938	162·29	5·59	596
↑	217	0·46	1·74	0·0122	162·65	5·95	489
							K = 712

Farbe der Lösungen rotbraun; oberhalb ϑ_0 unverändert.

Tabelle 34.

β-Naphtylamin, $NH_2(C_{10}H_7)$. MG. = 142. Schmelzpunkt 113° (112°).

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
				I.			
↔	218	0·36	—	—	156·66	—	—
↗	219	0·40	0·344	0·00240	158·29	1·63	679
↔	220	0·38	0·679	0·00474	160·44	3·78	796
↔	221	0·39	1·26	0·00879	163·41	6·75	769
				II.			
↑	331	0·40	—	—	156·86	—	—
↑	333	0·42	0·679	0·00474	159·50	2·64	556
↑	332	0·41	0·755	0·00528	160·05	3·19	603
↑	334	0·46	0·940	0·00656	159·62	2·76	421
↑	336	0·46	1·83	0·0128	163·41	6·55	511
↑	335	0·47	2·11	0·0147	164·28	7·42	503
							K = 782

Farbe der Lösungen wie bei *α*-Naphtylamin.

Tabelle 35.

Resorcin, $C_6H_4(OH)_2$. MG. = 110. Schmelzpunkt 110·6° (110°).

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
				I.			
↔	218	0·36	—	—	156·65	—	—
↗	228	0·41	0·655	0·00596	159·99	3·34	561
↔	229	0·38	1·22	0·0111	163·89	7·24	650
↗	230	0·41	1·78	0·0161	166·26	9·61	594

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	$\varDelta$	K
				II.			
↑	343	0·42	—	—	156·54	—	—
↑	344	0·42	0·596	0·00542	159·57	3·03	559
↗	345	0·41	1·21	0·0110	162·91	6·37	580
↑	346	0·44	1·51	0·0138	161·62	5·08	369
↑	347	0·45	2·43	0·0221	167·64	11·10	503
↑	348	0·46	2·62	0·0239	168·03	11·49	482
							K = 650

Schwer löslich in der Kälte; löst sich beim Erwärmen, um bei darauffolgendem Abkühlen sich wieder abzuscheiden. Farbe der Lösungen grüngelb.

Tabelle 36.

Hydrochinon, $C_6H_4(OH)_2$. MG. = 110°. Schmelzpunkt 169·5° (169°).

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	$\varDelta$	K
				I.			
←→	218	0·36	—	—	156·66	—	—
←→	222	0·38	0·889	0·00808	162·09	5·43	671
↗	223	0·40	1·22	0·0111	163·26	6·60	594
↗	224	0·41	2·18	0·0198	167·90	11·24	567
				II.			
↑	337	0·41	—	—	156·59	—	—
↑	338	0·43	0·918	0·00836	161·03	4·44	531
↑	339	0·43	1·69	0·0153	164·15	7·56	493
↑	340	0·46	2·05	0·0187	165·83	9·24	495
↑	341	0·45	2·41	0·0219	167·92	11·33	517
↑	342	0·47	3·35	0·0304	170·85	14·26	468
							K = 671

In der Kälte schwer löslich. Farbe der Lösungen grünlich-gelb.

Tabelle 37.

α-Naphtol, $C_{10}H_7(OH)$. MG. = 154. Schmelzpunkt 91° (94°).

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	$\varDelta$	K
←→	249	0·36	—	—	156·60	—	—
←→	243	0·37	0·510	0·00331	159·17	2·57	774
←→	244	0·39	0·935	0·00607	160·79	4·19	690
←→	245	0·40	1·86	0·0121	164·70	8·10	670
							K = 711

Farbe der Lösungen gelb.

Tabelle 38.

β-Naphtol, $C_{10}H_7(OH)$. MG. = 144. Schmelzpunkt 122° (122°).

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
				I.			
↘	181	0·33	—	—	156·70	—	—
↓	176	0·34	0·410	0·00284	159·45	2·75	966
↘	175	0·35	1·32	0·00916	164·70	8·00	873
↓	177	0·36	1·49	0·0104	164·55	7·85	757
				II.			
↔	206	0·38	—	—	156·63	—	—
↗	209	0·41	0·241	0·00167	157·71	1·08	644
↗	210	0·40	0·503	0·00349	158·91	2·28	653
↗	211	0·40	0·574	0·00399	159·17	2·54	637
↗	208	0·42	0·713	0·00495	159·46	2·83	571
↑	207	0·48	1·52	0·0105	160·72	4·09	388
							K = 701

Farbe der Lösungen gelb.

Tabelle 39.

Benzil, $C_2O_2(C_6H_5)_2$. MG. = 210. Schmelzpunkt 88° (95°).

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
				I.			
↔	249	0·36	—	—	156·63	—	—
↔	234	0·38	0·698	0·00333	159·61	2·98	896
↔	235	0·39	1·27	0·00607	162·16	5·53	912
↔	236	0·40	2·06	0·00982	165·80	9·17	933
				II.			
↗	355	0·41	—	—	156·62	—	—
↑	356	0·43	0·916	0·00435	159·69	3·07	706
↑	357	0·43	0·975	0·00464	159·65	3·03	653
↑	358	0·45	1·34	0·00635	160·44	3·82	601
↑	360	0·45	1·51	0·00718	160·81	4·19	583
↑	359	0·48	2·38	0·0113	161·87	5·25	464
							K = 914

Farbe der Lösungen schwach gelb. Leider erwies sich das Präparat als stark verunreinigt (siehe Schmelzpunkt). Versuche mit reinem Benzil ergaben K = 791.

Tabelle 40.

Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$. MG. = 208.

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
				I.			
↔	218	0·36	—	—	156·64	—	—
↔	231	0·38	0·644	0·00310	159·76	3·12	1008
↔	232	0·39	0·879	0·00423	160·71	4·07	963
↗	233	0·42	1·73	0·00830	163·19	6·55	789

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
				II.			
↑	349	0·40	—	—	156·61	—	—
↗	350	0·40	0·552	0·00265	158·77	2·16	815
↑	351	0·42	1·13	0·00542	160·85	4·24	783
↑	352	0·44	1·76	0·00845	162·35	5·74	679
↑	354	0·45	2·24	0·0108	163·63	7·02	650
↑	353	0·47	2·80	0·0135	164·80	8·19	607

$K = 985$

Schwer löslich in der Kälte, leicht bei höherer Temperatur. Farbe der Lösungen grünlich.

Tabelle 41.

d-Weinsäuredimethylester, $C_2H_2(OH)_2(COOCH_3)_2$.

MG. = 178. Schmelzpunkt 46° (48°). Siedepunkt 170°.

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↔	249	0·36	—	—	156·61	—	—
↔	240	0·38	0·467	0·00262	158·50	1·89	721
↗	241	0·41	2·90	0·0163	168·09	11·48	704
↔	242	0·40	2·94	0·0165	168·67	12·06	731

$K = 726$

Schwer löslich in der Kälte. Lösungen farblos.

Tabelle 42.

Harnstoff, $CO(NH_2)_2$. MG. = 60·1. Schmelzpunkt 131·8° (132°).

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↔	218	0·36	—	—	156·65	—	—
↔	226	0·39	0·631	0·0105	> 160·42	3·77	> 359
↔	225	0·40	1·19	0·0197	> 160·80	4·15	> 210
↗	227	0·41	2·34	0·0390	> 165·0	8·35	> 214

$K > 359$

Die Lösungen sind farblos und halten sich bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit unverändert. Beim Erwärmen tritt jedoch in der Nähe der kritischen Temperatur eine Ausscheidung einer neuen flüssigen Phase auf, und die kritische Temperatur der Lösungen fällt mit der Zeit, und zwar umso schneller, je konzentrierter die Lösung ist. In die Tabellen ist die erste beim schnellen Erwärmen beobachtete Temperatur als die wahrscheinlichste aufgenommen worden.

Beim Erkalten bleibt die Lösung trübe und scheidet einen festen Körper ab, zum Beweis, dass eine durchgreifende und nicht umkehrbare chemische Veränderung stattgefunden hat.

Die an Lösungen in Schwefeldioxyd vorgenommenen Ergebnisse bieten gegenüber den in Ammoniak erhaltenen nichts wesentlich Neues: Durch Zusatz der gelösten Substanz wird die kritische Temperatur bedeutend erhöht; die Erhöhung in Schwefeldioxyd ist noch grösser (ca. 3—4mal) als in Ammoniak.

Zeichnet man in ein Koordinatensystem (Fig. 9) die Konzentrationen als Abscissen, die kritischen Temperaturen als Ordinaten ein, so liegen diejenigen Punkte, welche einem Verschwinden des Meniskus in der Mitte entsprechen, auf einer Geraden, während die Punkte, wo der Meniskus unten verschwindet, oberhalb, diejenigen aber, wo er oben verschwindet, unterhalb derselben liegen.

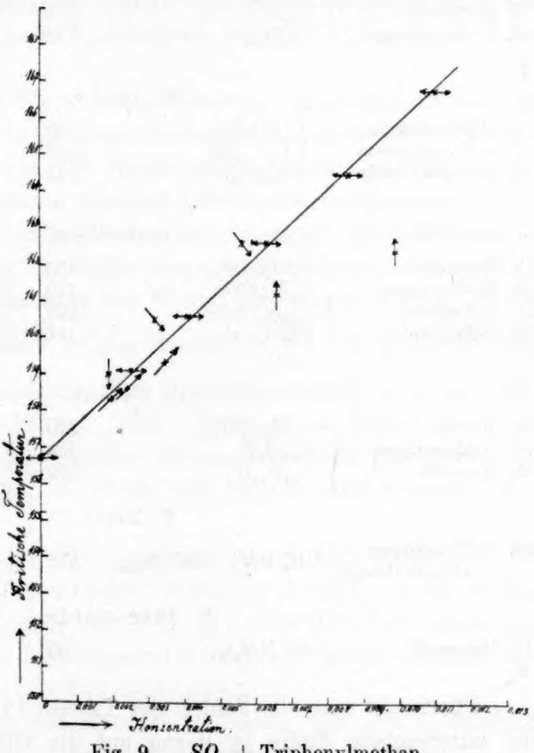


Fig. 9. SO_2 + Triphenylmethan.

Auch hier entspricht also — wie bei Lösungen in Ammoniak — dem kleinern Füllungsgrad eine höhere kritische Temperatur als dem grössern, während die „wahre" kritische Temperatur in der Mitte liegt.

Die nach Formel (1), Seite 468, berechneten Konzentrationskoeffizienten sind von der Konzentration unabhängig.

Die nachstehende Tabelle 43 enthält eine Übersicht über die in Schwefeldioxyd erhaltenen Konzentrationskoeffizienten, denen vergleichshalber auch die Konzentrationskoeffizienten in Ammoniak beigefügt sind.

Was die Molekulargewichte der untersuchten Stoffe anbetrifft, so kann auch hier als festgestellt gelten, dass Nichtelektrolyte in flüssigem Schwefeldioxyd bei — 8° normale Siedepunktserhöhungen ergeben: die molekulare Erhöhung der Siedetemperatur beträgt 15·0[1]).

[1]) Walden und Centnerszwer, Diese Zeitschr. 39, 568 (1902).

Tabelle 43.

Zusammenstellung der Konzentrationskoeffizienten.

Substanz	Formel	Molekulargewicht	K in NH_3	K in SO_2	$\frac{K_{SO_2}}{K_{NH_3}}$
A. Kohlenwasserstoffe.					
1. Diphenylmethan	$CH_2(C_6H_5)_2$	168	166	—	—
2. Triphenylmethan	$CH(C_6H_5)_3$	244	275	(928)	3·37
3. Naphtalin	$C_{10}H_8$	128	114	(400)	3·51
4. Anthracen	$C_{14}H_{10}$	178	212	738	3·51
5. Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	178	202	729	3·61
				733	
B. Amine.					
6. Diphenylamin	$NH(C_6H_5)_2$	169	231	775	3·35
7. α-Naphtylamin	$NH_2(C_{10}H_7)$	143	213	712	3·34
8. β-Naphtylamin	$NH_2(C_{10}H_7)$	143	234	782	3·34
				756	
C. Alkohole.					
9. Resorcin	$C_6H_4(OH)_2$	110	< 318	650	> 2·04
10. Hydrochinon	$C_6H_4(OH)_2$	110	—	671	—
11. α-Naphtol	$C_{10}H_7(OH)$	144	> 219	711	< 3·25
12. β-Naphtol	$C_{10}H_7(OH)$	144	280	701	2·51
				683	
D. Ketone.					
13. Benzil	$C_2O_2(C_6H_5)_2$	210	391	(914)	2·34
14. Anthrachinon	$C_{14}H_8O_2$	208	> 323	985	< 3·05
15. Kampfer	$C_{10}H_{16}O$	152	81	(421)	5·20
E. Ester.					
16. *d*-Weinsäuredimethylester	$C_2H_2(OH)_2(COOCH_3)_2$	178	403	726	1·80
F. Säureamide.					
17. Harnstoff	$CO(NH_2)_2$	60	213	> 359	> 1·68

Überblickt man die Zahlen der Tabelle 43, so sieht man, dass sich die untersuchten Stoffe in Bezug auf die Grösse der Konzentrationskoeffizienten in drei Gruppen einordnen lassen:

Zur ersten gehören die Stoffe mit dem kleinsten Wert von K: 400—421; es sind die am leichtesten flüchtigen Körper: Naphtalin und Kampfer; vielleicht, dass auch der Harnstoff zu dieser Gruppe gehören würde, falls er nicht einer chemischen Veränderung unterlag.

Zum zweiten gehören Stoffe, deren K zwischen 650 und 782 eingeschlossen ist; es ist dies die zahlreichste Klasse; sie umfasst: von den Kohlenwasserstoffen Phenanthren und Anthracen, dann alle untersuchten Amine und Alkohole und schliesslich den *d*-Weinsäuredime-

thylester, den einzigen Repräsentanten dieser Klasse; die meisten Koeffizienten sind von dem Mittelwert 724 nicht allzu sehr entfernt.

Zur dritten schliesslich zählen die Stoffe mit den grössten Koeffizienten: $K = 914-985$; Triphenylmethan, Benzil und Anthrachinon; es ist jedoch zu bemerken, dass von diesen Stoffen die zwei ersten für derartige Bestimmungen nicht rein genug gewesen sind[1]).

Es ergibt sich also bei Schwefeldioxyd mit noch grösserer Deutlichkeit als bei Ammoniak, dass der Konzentrationskoeffizient von der besondern Natur der gelösten Substanz unabhängig ist. Die leicht flüchtigen Stoffe bilden auch hier eine Ausnahme.

Die Diskrepanz der Werte kann vorläufig Versuchsfehlern zur Last gelegt werden, und ich kann mich in dieser Hinsicht auf den Umstand berufen, dass auch bei der viel besser ausgearbeiteten und leichter zu handhabenden Siedemethode ähnliche Differenzen vorkommen[2]).

Als Mittel aus den vorhandenen Bestimmungen ergibt sich für die molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur in Schwefeldioxyd 724, während vorhin für Ammoniak der Wert 219 erhalten wurde. Bildet man das Verhältniss dieser beiden Zahlen: $\frac{724}{219}$, so bekommt man den Wert 3·3; das Verhältnis der Molekulargewichte von Schwefeldioxyd und Ammoniak beträgt: 3·74. Viele der in letzter Spalte der Tabelle enthaltenen Zahlen kommen diesem Verhältnis genügend nahe. Würde das der Fall sein, so würde sich hieraus eine folgende Regel ergeben:

Berechnet man die Konzentrationskoeffizienten auf 100 Mole Lösungsmittel, so erweist sich die Erhöhung der kritischen Temperatur durch ein Mol der gelösten Substanz, gelöst in 100 Molen des Lösungsmittels, im allgemeinen als unabhängig von der Natur des Lösungsmittels.

Jedoch ist vorläufig das Material zu gering, und die Konzentrationskoeffizienten sind mit zu grossen experimentellen Fehlern behaftet, um diesem Schluss genügenden Nachdruck zu verleihen.

3. Einfluss des Füllungsgrades.

Die bequeme Handhabung des Schwefeldioxyds ermöglichte es, an dessen Lösungen den Einfluss des Füllungsgrades auf die kritische Temperatur systematisch zu studieren. Die Aufgabe kam also darauf

---

[1]) Über Versuche mit reinen Stoffen, vgl. Tabellen 27 u. 39 Anm.

[2]) Beckmann, Fuchs und Gerrhardt, Diese Zeitschr. **18**, 473 (1895).

hinaus, eine Anzahl Röhrchen von derselben Konzentration, aber verschiedenem Füllungsgrad in Bezug auf die Temperatur des Verschwindens des Meniskus zu untersuchen. Die Herstellung gleich konzentrierter Lösungen geschah in der Weise, dass eine Anzahl Röhrchen von gleichem Durchmesser mit verschiedenen Mengen der zu lösenden Substanzen beschickt wurden, aus deren Gewicht das zur Erreichung gleicher Konzentration nötige Gewicht des Lösungsmittels berechnet wurde. Die Röhrchen wurden dann, wie gewöhnlich, ausgezogen, mit Gummischlauch und Quetschhahn versehen und auf einer Tarierwage gewogen. Das Röhrchen befand sich dabei in einem Stehkolben, in dessen Hals es mittels eines dicht schliessenden Korkes eingeführt wurde; ausserdem wurde auf die Wagschale ein kapillares Röhrchen von geringem Lumen gelegt. Nachdem nun ein Überschuss von Schwefeldioxyd eingeleitet war, wurde das Versuchsrohr mit dem Quetschhahn verschlossen, aus dem Kältebad herausgenommen, sorgfältig abgewischt und in den Hals des Stehkolbens aufgelegt. Das Kapillarrohr wurde dann aufgesetzt, der Quetschhahn geöffnet, der Kolben auf die Wagschale gestellt, und das Schwefeldioxyd strömte dann so lange aus, bis das gewünschte Gewicht erreicht war. Das Versuchsrohr wurde dann zugeschmolzen und auf der genauen Wage gewogen.

Dank der Kapillare verdampfte das Schwefeldioxyd ruhig von der Oberfläche, und ein Verlust der Substanz trat bei Triphenylmethan und Naphtalin niemals ein. Die Konzentration liess sich in dieser Weise bequem auf 1—2 % der vorhandenen Menge regulieren. In den Tabellen sind die genauen Konzentrationen, wie sie sich aus dem Nachwägen der Röhrchen auf der genauen Wage ergeben haben, angegeben. Die Werte der Erhöhung der kritischen Temperatur (Δ) sind dann auf die am Kopf der Tabelle angegebene „mittlere" Konzentration umgerechnet worden, ein Verfahren, welches keinem Bedenken unterliegt, da wie aus der Tabelle ersichtlich, die Proportionalität zwischen der Erhöhung der kritischen Temperatur und Konzentration bei gleichem Füllungsgrad auch ausserhalb des kritischen Füllungsgrades innerhalb gewisser Grenzen gilt, und ausserdem die Unterschiede von der mittlern Konzentration nur gering waren. Diese umgerechneten Werte von Δ sind in den Tabellen unter Δ kor. angegeben.

Beim Anthracen gelang die Füllung in dieser Weise nicht. Dieser Stoff löst sich in der Kälte in Schwefeldioxyd nur spärlich auf, und daher tritt bei Öffnung des Quetschhahns trotz der Kapillare anstatt der Verdampfung stossweise ein Sieden ein; dabei bemerkt man in dem ausgezogenen Teil der Röhre, dass Spuren der zu lösenden Substanz

Tabelle 44.

Triphenylmethan, $(C_6H_5)_3CH$. MG. = 244·16. Schmelzpunkt 91·8° (92°).

N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ_1	ϑ_2	ϑ	Δ	Δ(kor.)	K
Mittlere Konzentration 0·615 % = 0·00252 Mole pro 100 g Lösungsmittel.									
←→ 250	0·35	—	—	156·74	156·70	156·72	—	—	—
↓ 252	0·33	0·616	0·00252	159·95	159·80	159·87	3·15	3·14	1248
↓ 163	0·34	0·477	0·00195	159·00	158·96	158·98	2·26	2·92	1160
←→ **254**	**0·38**	0·615	0·00252	159·09	159·04	159·06	2·34	2·34	**928**
↗ 184	0·39	0·595	0·00244	158·70	158·62	158·66	1·94	2·00	796
↗ 251	0·40	0·617	0·00253	158·99	158·91	158·95	2·23	2·23	881
↗ 186	0·41	0·499	0·00205	158·41	158·30	158·35	1·63	2·01	798
↑ 253	0·44	0·609	0·00250	158·30	158·20	158·25	1·53	1·54	613
↑ 255	0·44	0·613	0·00251	158·40	158·19	158·29	1·57	1·57	625
Mittlere Konzentration 1·000 % = 0·00410 Mole pro 100 g Lösungsmittel.									
←→ 250	0·35	—	—	156·74	156·70	156·72	—	—	—
↓ 257	0·30	1·007	0·00413	163·99	163·50	163·74	7·02	6·97	1702
←→ **261**	**0·38**	0·997	0·00409	160·61	160·60	160·60	3·88	3·89	**949**
←→ **262**	**0·38**	1·000	0·00410	160·60	160·60	160·60	3·88	3·88	**946**
↗ 259	0·41	1·012	0·00415	160·29	160·22	160·25	3·53	3·53	851
↑ 183	0·41	0·857	0·00351	159·33	159·31	159·32	2·60	3·03	740
↑ 260	0·44	1·001	0·00410	159·20	159·00	159·10	2·38	2·38	580
Mittlere Konzentration 1·545 % = 0·00633 Mole pro 100 g Lösungsmittel.									
←→ 276	0·36	—	—	156·72	156·70	156·71	—	—	—
↓ 258	0·31	1·561	0·00640	168·88	168·08	168·48	11·77	11·65	1841
↓ 263	0·33	1·532	0·00628	166·60	165·81	166·20	9·49	9·57	1512
↘ 164	0·36	1·380	0·00564	162·62	162·54	162·58	5·87	6·58	1040
↘ 256	0·37	1·553	0·00636	163·29	163·20	163·24	6·53	6·50	1027
←→ **265**	**0·40**	1·545	0·00633	162·71	162·60	162·65	5·94	5·94	**939**
↗ 264	0·41	1·553	0·00637	162·02	161·99	162·00	5 29	5·26	832
↑ 185	0·43	1·600	0·00658	161·19	161·18	161·18	4·47	4·31	681
Mittlere Konzentration 2·092 % = 0·00858 Mole pro 100 g Lösungsmittel.									
←→ 276	0·36	—	—	156·72	156·70	156·71	—	—	—
↓ 269	0·34	2·110	0·00865	168·28	167·82	168·05	11·34	11·24	1311
↓ 270	0·35	2·104	0·00862	169·38	168·89	169·13	12·42	12·35	1440
↓ 274	0·36	2·298	0·00942	168·40	168·05	168·22	11·51	10·48	1222
↘ 267	0·39	2·089	0·00856	165·00	165·00	165·00	8·29	8.30	968
←→ **266**	**0·40**	2·092	0·00857	164·50	164·50	164·50	7·79	7·79	**908**
Mittlere Konzentration 2·680 % = 0·01098 Mole pro 100 g Lösungsmittel.									
←→ 276	0·36	—	—	156·72	156·70	156·71	—	—	—
↓ 273	0·33	2·749	0·01127	178·22	177·32	177·77	21·06	20·52	1869
↓ 268	0·34	2·671	0·01094	173·89	173·20	173·54	16·83	16·89	1538
↓ 271	0·35	2·729	0·01118	173·35	172·53	172·94	16·23	15·93	1451
↗ 275	0·42	2·680	0·01098	165·65	165·61	165·63	8·92	8·92	812
↗ 272	0·42	2·794	0·01145	165·91	165·90	165·90	9·19	8·81	803
↑ 187	0·46	2·420	0·00993	162·55	162·45	162·45	5·74	6·35	578

fortgerissen werden[1]). Daher ist hier die Füllung dem Volumen nach geschehen. Die genauen Konzentrationen sind deshalb in diesem Fall

[1]) Diese verdächtigen Bestimmungen sind in den Tabellen mit einem Sternchen bezeichnet.

Tabelle 45.

Naphtalin, $C_{10}H_8$. MG. = 128. Schmelzpunkt 81° (79·2°).

	N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ_1	ϑ_2	ϑ	Δ	Δ(kor.)	K
	Mittlere Konzentration 0·427 % = 0·00334 Mole pro 100 g Lösungsmittel.									
↔	277	0·36	—	—	156·71	156·71	156·71	—	—	—
↓	280	0·32	0·427	0·00333	158·19	158·10	158·14	1·43	1·43	428
↔	**282**	**0·39**	0·427	0·00334	158·10	158·02	158·06	1·35	1·35	**405**
↗	283	0·40	0·425	0·00332	157·99	157·93	157·96	1·25	1·25	376
↗	195	0·40	0·462	0·00361	157·84	157·87	157·85	1·14	1·05	315
↑	281	0·47	0·451	0·00353	157·25	157·05	157·15	0·44	0·42	125
↑	279	0·63	0·437	0·00341	141·67	141·33	141·50	—15·21	—14·87	—4460
	Mittlere Konzentration 1·216 % = 0·00950 Mole pro 100 g Lösungsmittel.									
↔	277	0·36	—	—	156·71	156·71	156·71	—	—	—
↓	278	0·26	1·238	0·00967	161·48	161·16	161·32	4·61	4·53	476
↓	284	0·31	1·211	0·00946	161·71	161·30	161·50	4·79	4·81	507
↓	286	0·32	1·207	0·00943	161·57	161·25	161·41	4·70	4·73	498
↘	169	0·36	1·380	0·01080	160·72	160·66	160·69	3·98	3·52	370
↔	**287**	**0·37**	1·216	0·00950	160·60	160·59	160·59	3·88	3·88	**408**
↔	**285**	**0·38**	1·187	0·00927	160·51	160·43	160·47	3·76	3·85	**405**
↗	288	0·39	1·199	0·00937	160·42	160·41	160·41	3·70	3·75	394
↗	292	0·40	1·192	0·00931	160·23	160·13	160·18	3·47	3·54	372
↗	199	0·41	1·310	0·01030	160·24	160·23	160·23	3·52	3·27	344
↑	294	0·42	1·210	0·00945	160·07	159·85	159·96	3·25	3·27	344
↑	296	0·50	1·210	0·00945	157·78	157·39	157·58	0·87	0·87	92
↑	289	0·63	1·225	0·00957	144·25	144·57	144·41	—12·30	—12·22	—1285
	Mittlere Konzentration 1·936 % = 0·01513 Mole pro 100 g Lösungsmittel.									
↔	303	0·36	—	—	156·70	156·69	156·69	—	—	—
↘	291	0·37	1·941	0·01517	163·08	163·07	163·07	6·38	6·37	421
↔	**297**	**0·39**	1·936	0·01513	162·65	162·59	162.62	5·93	5·93	**392**
↗	293	0·40	1·916	0·01497	162·29	162·29	162·29	5·60	5·66	374
↗	290	0·43	1·931	0·01509	161·90	161·72	161·81	5·12	5·14	340
↗	299	0·44	1·936	0·01512	161·39	161·20	161·29	4·60	4·60	304
↓	198	0·44	2·000	0·01560	161·39	161·33	161·36	4·67	4·52	299
	Mittlere Konzentration 2·464 % = 0·01925 Mole pro 100 g Lösungsmittel.									
↔	303	0·36	—	—	156·70	156·69	156·69	—	—	—
↘	301	0·35	2·449	0·01914	165·75	165·71	165·73	9·04	9·10	472
↘	300	0·36	2·539	0·01984	165·30	165.20	165·25	8·56	8·30	431
↗	295	0·40	2·464	0·01925	163·89	163·84	163·86	7·17	7·16	372
↗	302	0·43	2·423	0·01892	163·19	162·94	163·06	6·37	6·47	336
↑	298	0·44	2·519	0·01968	163·19	163·01	163·10	6·41	6·27	326

viel mehr von den mittlern Konzentrationen entfernt, als in den beiden ersten Fällen, jedoch darf, nach dem oben Gesagten, auch hier eine Umrechnung auf die mittlere Konzentration keine Bedenken einflössen.

Über die Bedeutung der Bezeichnungen sei auf die S. 454 und 459 gegebene Erklärung verwiesen. Der Vollständigkeit halber sind den Tabellen einige der vorher mit denselben Stoffen und bei ähnlichen Konzentrationen ausgeführten Versuche beigefügt. Fettgedruckt sind diejenigen Versuche, wo der Meniskus in der Mitte verschwindet.

Tabelle 46.

Anthracen, $C_{14}H_{10}$. MG. = 178. Schmelzpunkt 204·5° (200°).

N	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ_1	ϑ_2	ϑ	Δ	Δ(kor.)	K
Mittlere Konzentration 0·534 % = 0·00300 Mole pro 100 g Lösungsmittel.									
↔ 304	0·38	—	—	156·73	156·66	156·69	—	—	—
↓ 307*	0·25	0·654	0·00367	161·45	160·70	161·07	4·38	3·58	1194
↘ 306	0·36	0·475	0·00267	158·86	158·83	158·84	2·15	2·41	805
↔ **305***	**0·37**	0·445	0·00250	158·68	158·62	158·65	1·96	2·35	**783**
↘ 189	0·39	0·352	0·00198	157·98	157·93	157·95	1·26	1·91	637
↘ 309	0·42	0·550	0·00309	158·60	158·53	158·56	1·87	1·82	605
↑ 308*	0·42	0·534	0·00300	158·46	158·28	158·37	1·68	1·68	547
Mittlere Konzentration 0·955 % = 0·00537 Mole pro 100 g Lösungsmittel.									
↔ 304	0·38	—	—	156·73	156·66	156·69	—	—	—
↓ 314	0·33	0·730	0·00410	160·99	160·82	160·90	4·21	5·51	1026
↓ 313	0·34	0·955	0·00537	162·18	162·02	162·10	5·41	5·41	1007
↓ 167	0·34	1·010	0·00567	162·29	162·27	162·28	5·59	5·30	986
↘ 166	0·35	1·100	0·00619	161·62	161·58	161·60	4·91	4·27	792
↔ **310**	**0·39**	0·944	0·00531	160·60	160·60	160·60	3·91	3·96	**738**
↗ 190	0·40	0·860	0·00483	159·93	159·93	159·93	3·24	3·60	670
↗ 311	0·40	0·984	0·00553	160·51	160·48	160·49	3·80	3·69	687
↑ 312	0·43	1·032	0·00579	160·20	160·10	160·15	3·46	3·21	597
Mittlere Konzentration 1·477 % = 0·00830 Mole pro 100 g Lösungsmittel.									
↔ 304	0·38	—	—	156·73	156·66	156·69	—	—	—
↓ 319	0·32	1·423	0·00800	166·35	166·10	166·22	9·53	9·89	1191
↓ 316	0·36	1·551	0·00871	164·81	164·72	164·76	8·07	7·69	927
↗ 320	0·41	1·296	0·00728	161·70	161·70	161·70	5·01	5·71	689
↗ 317	0·42	1·480	0·00832	162·12	162·10	162·11	5·42	5·42	652
↑ 191	0·43	1·410	0·00794	161·55	161·49	161·52	4·83	5·05	608
↑ 193	0·43	1·330	0·00750	161·19	161·06	161·12	4·43	4·91	592
↑ 315	0·44	1·477	0·00830	161·42	161·30	161·36	4·67	4·67	562
Mittlere Konzentration 1·801 % = 0·01012 Mole pro 100 g Lösungsmittel.									
↔ 330	0·38	—	—	156·69	156·69	156·69	—	—	—
↓ 322	0·32	1·709	0·00959	169·56	169·06	169·31	12·62	13·30	1315
↓ 324	0·36	2·088	0·01172	168·25	168·12	168·18	11·49	9·91	979
↔ **323**	**0·40**	2·113	0·01186	165·47	165·47	165·47	8·78	7·48	**739**
↑ 318	0·46	1·801	0·01012	162·11	161·81	161·96	5·27	5·27	533
↑ 321*	0·48	1·498	0·00841	159·85	159·42	159·63	2·94	3·53	349
Mittlere Konzentration 2·478 % = 0·01393 Mole pro 100 g Lösungsmittel.									
↔ 330	0·38	—	—	156·69	156·69	156·69	—	—	—
↓ 328	0·32	2·650	0·01489	177·65	176·90	177·27	20·58	19·28	1384
↓ 326	0·36	2·489	0·01400	170·14	170·00	170·07	13·38	13·34	957
↔ **329**	**0·40**	2·478	0·01393	166·57	166·59	166·58	9·89	9·89	**710**
↑ 327	0·41	2·208	0·01241	163·71	163·60	163·65	6·96	7·82	561
↑ 325	0·46	2·148	0·01208	162·80	162·50	162·65	5·96	6·89	494

Aus den Tabellen, und vielleicht noch anschaulicher aus den Fig. 10, 11 und 12, welche die Abhängigkeit der kritischen Temperatur vom Füllungsgrad für verschiedene Konzentrationen darstellen, geht der auffallende Unterschied in dem Verhalten der Lösungen gegenüber dem Verhalten des reinen Lösungsmittels ganz deutlich hervor. Die kritische

Temperatur der Lösungen entspricht keinem Maximum der Kurve, wie bei reinen Substanzen: die Kurven gehen von höhern Temperaturen, welche kleinern Füllungsgraden entsprechen, über die kritische Temperatur zu den niedrigern, den grössern Füllungsgraden entsprechenden, stetig über. Nur in einem Fall: bei Naphtalin (Fig. 11), scheint die Kurve ein Maximum aufzuweisen, aber dieses Maximum entspricht nicht dem kritischen Füllungsgrad, sondern ist bedeutend nach den kleinern Füllungsgraden verschoben.

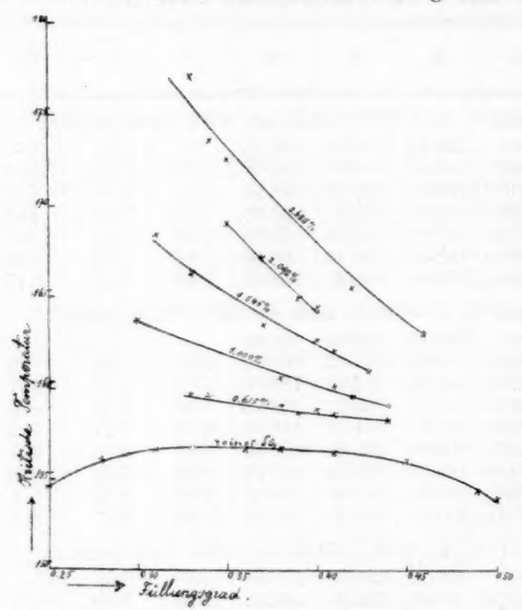


Fig. 10. SO_2 + Triphenylmethan.

Während nun der Einfluss des Füllungsgrades auf die kritische

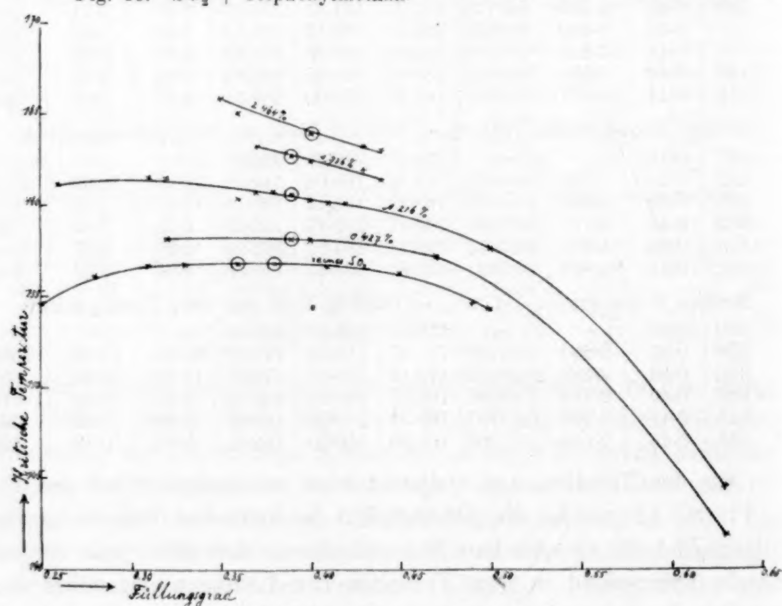


Fig. 11. SO_2 + Naphtalin.

Temperatur sich um so stärker geltend macht, je konzentrierter die Lösungen sind, was sich in den Zeichnungen dahin äussert, dass die Kurven stark divergieren, ist der Einfluss des Füllungsgrades auf die Konzentrationskoeffizienten ein viel gleichmässigerer: gleichen Füllungsgraden entsprechen annähernd gleiche Koeffizienten, unabhängig von der Konzentration der Lösung. Dieser Umstand erlaubt eben eine Interpolation der kritischen Temperatur von einer Konzentration auf die andere. Umgekehrt kann dieser Umstand auch dazu benutzt werden, um aus „schlecht gefüllten" Röhrchen Schlüsse in Betreff der kritischen Koeffizienten zu ziehen: man braucht nur die beobachteten Koeffizienten als Funktion des Füllungsgrades zu zeichnen und auf den kritischen Füllungsgrad graphisch zu interpolieren. In dieser Weise sind in den vorhin mitgeteilten Versuchen die Mittelwerte für K berechnet worden.

Der kritische Füllungsgrad selbst scheint sich mit der Konzentration nur wenig zu verschieben. In den nachstehenden Tabellen sind die Grenzen der Füllung angegeben, innerhalb deren die kritische Erscheinung in dem mittlern Teil der Röhre auftritt:

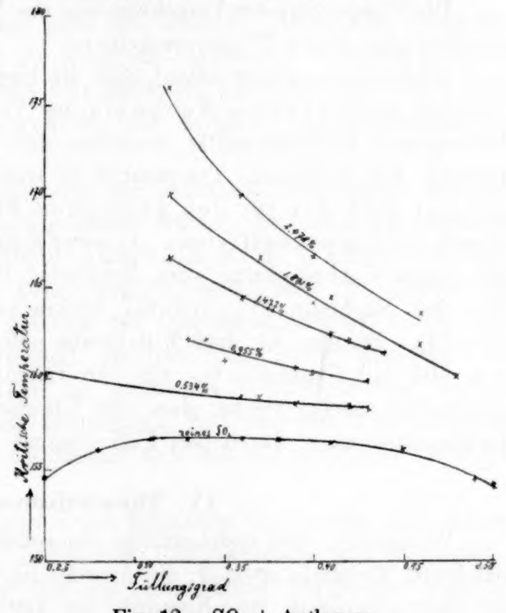


Fig. 12. SO_2 + Anthracen.

Tabelle 47.

Kritischer Füllungsgrad.

Triphenylmethan.

Konzentration	0	0·615	1·000	1·545	2·092	2·680 %
Kritischer Füllungsgrad	0·36—0·38	0·38	0·38	0·37—0·41	0·40	0·35—0·42

Naphtalin.

Konzentration	0	0·427	1·216	1·936	2·464 %
Kritischer Füllungsgrad	0·36—0·38	0·39	0·38	0·39	0·36—0·40

Anthracen.

Konzentration	0	0·534	0·955	1·477	1·801	2·478 %
Kritischer Füllungsgrad	0·36—0·38	0·37	0·39	0·36—0·41	0·40	0·40

Des weitern lässt sich aus den Tabellen entnehmen, dass, analog wie bei reinen Substanzen (siehe Seite 456), je weiter man sich vom kritischen Punkt entfernt, umsomehr sich Überschreitungserscheinungen bemerkbar machen: um so grösser wird also der Temperaturunterschied zwischen dem Moment des Verschwindens und Wiederauftretens des Meniskus. Als Beispiel sei den Angaben der Tabellen folgende Zusammenstellung entnommen:

Tabelle 48.

SO_2 + Anthracen. Konzentration 1·801 %.

Füllungsgrad	0·32	0·36	**0·40**[1]	0·46	0·48
$\vartheta_1 - \vartheta_2$	0·50°	0·13°	0·00°	0·70°	0·43°

Die Temperatur des Verschwindens des Meniskus (ϑ_1) ist stets höher als diejenige seines Wiedererscheinens.

Schliesslich sei hier betont, dass die hier angeführten Bestimmungen zugleich einen exakten Nachweis des Vorhandenseins der Seite 468 behaupteten Proportionalität zwischen der Konzentration und der Erhöhung der kritischen Temperatur in sich einschliessen. In der Tat erweist sich der für den kritischen Füllungsgrad berechnete Konzentrationskoeffizient als sehr konstant in allen drei Reihen. Die höchste Abweichung vom Mittelwert beträgt bei Triphenylmethan 2%, bei Naphtalin 2% und bei Anthracen 6% (siehe auch Tabellen 27—29). Da nun die drei Mittelwerte untereinander stark abweichen: von 400 für Naphtalin bis 928 für Triphenylmethan, so ist dadurch gleichzeitig nachgewiesen, dass die Unterschiede der Konzentrationskoeffizienten nicht durch den Füllungsgrad bedingt sind.

IV. Theoretisches.

Wenngleich eine systematische theoretische Durcharbeitung des vorhandenen Materials, speziell: die Anwendung der Zustandsgleichung und der Thermodynamik, eine Kenntnis der kritischen Drucke und Volume erfordert und daher vorläufig aufgeschoben werden muss, so bieten jedoch auch die schon vorhandenen Zahlen einen Anhaltspunkt, um einige Fragen beantworten zu können.

1. Die Regel von Straus und Pawlewski.

Schon in der Einleitung wurde einer Beziehung gedacht (siehe Seite 437), welche aus den kritischen Temperaturen der beiden Bestandteile die kritische Temperatur eines beliebigen Gemisches zu berechnen gestattet. Die Form dieser Beziehung lautete:

---

[1]) Kritischer Füllungsgrad.

$$T_r = \frac{\alpha\tau_1 + \beta\tau_2}{\alpha + \beta},$$

wo α und β die Mengen der beiden Bestandteile, τ_1 und τ_2, ihre kritischen Temperaturen und T_r die kritische Temperatur des Gemisches bezeichnet. Über das Ergebnis der zur Prüfung dieser Beziehung unternommenen Arbeiten ist gleichfalls Seite 437 berichtet worden. Das schärfste Kriterium für ihre Gültigkeit würden offenbar solche Gemische bilden, welche einen Punkt von Gibbs und Konowalow, d. h. ein Maximum oder Minimum des Dampfdruckes, resp. ein Minimum oder ein Maximum der Siedetemperatur aufweisen: denn zieht sich die Linie, welche die Gibbs-Konowalowschen Punkte verbindet, bis zum kritischen Punkt fort, so muss auch die kritische Temperatur eines Gemisches ein Maximum oder ein Minimum aufweisen. Versuche in dieser Hinsicht sind aber noch nicht sehr zahlreich, hauptsächlich weil die von Konowalow[1]) untersuchten Stoffe für kritische Beobachtungen nur schwer zugänglich sind[2]).

Beispiele für ein Minimum der kritischen Temperatur von Gemischen sind von Kuenen[3]) gebracht worden, und zwar an folgenden drei Stoffpaaren: 1. Stickoxydul + Äthan; 2. Acetylen + Äthan; 3. Kohlensäure + Äthan. Alle drei Paare besitzen eine Linie von Gibbs und Konowalow (Kurve der Maxima der Dampfspannungen), welche sich bis zur kritischen Linie erstreckt; alle drei Paare weisen kritische Temperaturen, welche unterhalb der kritischen Temperatur des Bestandteils mit höherer kritischer Temperatur, und teilweise auch unterhalb der kritischen Temperatur des Bestandteils mit der niedrigern kritischen Temperatur liegen.

Ein Fall eines Maximums der kritischen Temperatur scheint nach demselben Forscher[4]) bei Gemischen von Salzsäure und Methyläther vorzuliegen; jedoch wurde hier die Beobachtung durch eine nichtumkehrbare chemische Einwirkung erschwert.

Bei Gemischen von Schwefeldioxyd und Methylchlorid liegen die kritischen Temperaturen zwischen denjenigen der Komponenten: diese Gemische zeigen nach Caubet[5]) sowohl ein Maximum wie Minimum des Dampfdruckes.

---

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **16**, 11 (1884); Wied. Ann. **14**, 34, 219 (1881).

[2]) G. C. Schmidt, Lieb. Ann. **266**, 266 (1891).

[3]) Diese Zeitschr. **24**, 681 (1897); einen ähnlichen Fall scheinen Gemische von Chloroform mit Alkohol darzubieten (vergl. Seite 433).

[4]) Diese Zeitschr. **37**, 485 (1901); vergl. auch Phil. Mag. (6) **3**, 622; **4**, 116, 149.

[5]) Diese Zeitschr. **40**, 257 (1902).

Nach alledem scheint der von Straus und Pawlewski aufgestellten Beziehung nicht der Rang eines allgemeinen Gesetzes zuzukommen; sie ist vielmehr als eine Regel zu betrachten, welche in der Meistzahl der bisher untersuchten Fälle mit der Erfahrung übereinstimmt, welche jedoch auch Ausnahmen erleidet.

Es ist interessant nachzusehen, wie sich die besagte Regel mit den hier angegebenen Resultaten verträgt. Würde sie in unserm Fall der Lösungen gelten, so würde offenbar die durch Gleichung (1) Seite 468 ausgedrückte Proportionalität zwischen der Konzentration und der Erhöhung der kritischen Temperatur nur eine einfache Folgerung der Regel von Straus und Pawlewski sein. In diesem Fall könnte man aber umgekehrt aus den Konzentrationskoeffizienten K die kritische Temperatur der gelösten Substanz berechnen, und man müsste verlangen, dass die in dieser Weise berechneten kritischen Temperaturen der gelösten Stoffe, unabhängig von der Natur des Lösungsmittels, miteinander innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen müssten.

Bezeichnen wir wieder mit s die Anzahl Gramme gelöster Substanz, mit M ihr Molekulargewicht, mit L die Anzahl Gramme Lösungsmittel, mit ϑ die kritische Temperatur der Lösung, mit ϑ_0 diejenige des Lösungsmittels, und endlich mit θ die gesuchte kritische Temperatur des gelösten Stoffes, so gilt nach Straus und Pawlewski:

$$\vartheta = \frac{s\theta + L\vartheta_0}{s + L}$$

und:

$$\theta = \vartheta + \frac{L}{s}(\vartheta - \vartheta_0).$$

Nach Gleichung (2), Seite 468, ist:

$$\frac{L}{s}(\vartheta - \vartheta_0) = \frac{100\,K}{M},$$

anderseits ist ϑ in unsern Versuchen nur einige Grade von ϑ_0 verschieden. Wir können also mit Annäherung setzen:

$$\theta = \vartheta_0 + \frac{100\,K}{M}$$

und nach dieser Formel für Lösungen in Ammoniak und Schwefeldioxyd die hypothetischen kritischen Temperaturen der gelösten Substanzen berechnen (siehe nachstehende Tabelle).

Einen andern Anhaltspunkt zur annähernden Schätzung der kritischen Temperaturen schwer flüchtiger Substanzen liefert uns eine von Guldberg[1]) entdeckte Beziehung zwischen der Siedetemperatur bei

[1]) Diese Zeitschr. 5, 374 (1890).

Atmosphärendruck und der absoluten Siedetemperatur. Sie lautet: Dividiert man die absolute Siedetemperatur eines Stoffes durch die absolute kritische Temperatur, so erweist sich der Quotient als nicht sehr vom Wert: $^2/_3$ entfernt. Nach dieser Beziehung wurden nun die in der dritten Spalte enthaltenen approximativen Werte der kritischen Temperaturen berechnet[1]).

Tabelle 49.

Berechnung der kritischen Temperaturen gelöster Stoffe.

Substanz	θ aus NH_3-Lösung	θ aus SO_2-Lösung	θ aus dem Siedepunkt
1. Diphenylmethan	231	—	439
2. Triphenylmethan	245	920	570
3. Naphtalin	221	852	380
4. Anthracen	251	948	> 571
5. Phenanthren	405	944	544
6. Kampfer	185	802	363
7. Diphenylamin	269	977	504
8. α-Naphtylamin	281	1000	491
9. β-Naphtylamin	296	1025	—
10. Resorcin	< 421	1045	464
11. Hydrochinon	—	1052	—
12. α-Naphtol	> 284	998	463
13. β-Naphtol	326	995	474
14. Benzil	314	962	—
15. Anthrachinon	> 287	986	590
16. Weinsäuredimethylester	358	943	464
17. Harnstoff	487	1047	—

Ein Vergleich der in der Tabelle 49 enthaltenen Zahlen zeigt, dass absolut keine Übereinstimmung weder zwischen den in Ammoniak und Schwefeldioxyd gefundenen Zahlen, noch zwischen ihnen und den aus der Guldbergschen Formel berechneten Werten existiert. Allerdings sind die Konzentrationskoeffizienten mit einem Fehler behaftet, welcher in den verschiedenen Reihen verschieden sein kann. Jedoch kann der Fehler in den ungünstigsten Fällen nicht 10% überschreiten, und auch der durch Gleichsetzen von ϑ und ϑ_0 verursachte Fehler kann nicht mehr als 10° ausmachen. Die Zahlen für Ammoniak zeigen aber Differenzen bis 600° von den für Schwefeldioxyd gefundenen Werten und sind durchweg kleiner als die letztern. Die Proportionalität zwischen der Konzentration der Lösungen und ihrer kritischen

[1]) Die kritische Temperatur lässt sich noch genauer aus der Oberflächenspannung berechnen, jedoch ist diese Grösse für die in Frage kommenden Körper meist unbekannt; vergl. Ramsay, Diese Zeitschr. **12**, 474 (1893); Dutoit und Friedrich, Arch. Scienc. Phys. (4) **9**, 23 (1900); vergl. auch Guye und Mallet, Compt. rend. **133**, 1287.

Temperatur kann demnach nicht als Spezialfall der Regel von Straus und Pawlewski betrachtet werden. Sie darf nur für verdünnte Lösungen Geltung beanspruchen und muss in konzentrierten Lösungen Abweichungen zeigen.

Der Fall liegt analog den für Dampfdrucke, Siedepunkte und Gefrierpunkte bekannten Beziehungen: auch dort gilt das Proportionalitätsgesetz nur für verdünnte Lösungen und kann nur in Ausnahmefällen[1]) über die ganze Mischungsreihe ausgedehnt werden.

2. Anwendbarkeit der Lösungsgesetze.

Im Jahre 1878 hat Raoult[2]) das bekannte Gesetz der Siedepunktserhöhungen der Lösungen nicht flüchtiger Stoffe aufgestellt:

$$t - t_0 = E \frac{100 s}{L \cdot M},$$

dessen Analogie mit der Seite 468 für die kritische Temperatur der Lösungen aufgestellten Formel schon betont wurde.

Für die „Siedekonstante" E haben Arrhenius und Beckmann[3]) nach Analogie mit der für die Gefrierpunktserniedrigung von van 't Hoff[4]) aufgestellten Gleichung folgende Abhängigkeit von der Verdampfungswärme W aufgestellt:

$$E = \frac{0{\cdot}02\, T^2}{W}.$$

Bei der absoluten Siedetemperatur des Lösungsmittels ist nach Mendelejew[5]) und Mathias[6]) die Verdampfungswärme gleich Null. Folglich müsste die „molekulare Erhöhung der absoluten Temperatur" durch den gelösten Stoff unendlich gross werden[7]).

Es wurde nun gezeigt für Ammoniak und Schwefeldioxyd, dass diese Grösse zwar die „gewöhnliche" Siedekonstante um das 75-fache übersteigt, jedoch nicht unendlich wird, wenngleich sie auch für alle gelösten Stoffe gleich bleibt, wie es das Raoultsche Gesetz verlangt.

Entweder muss man also die Gültigkeit der Lösungsgesetze bei der

---

[1]) Zawidzki, Diese Zeitschr. **35,** 129 (1900).

[2]) Compt. rend. **87,** 167 (1878).

[3]) Diese Zeitschr. **4,** 532 (1889).

[4]) Diese Zeitschr. **1,** 481 (1887).

[5]) Lieb. Ann. **119,** 1 (1861).

[6]) Ann. Chim. Phys. (6) **21,** 69 (1890).

[7]) Jedoch wird dieser Satz in letzter Zeit von Traube angezweifelt (Zeitschr. f. Elektrochemie **9,** 621. 1903); über die „kritische Wärme" vergl. Schükarew, Diese Zeitschr. **45,** 548 (1903).

kritischen Temperatur in Abrede stellen oder aber annehmen, dass eine oder mehrere der Voraussetzungen der oben genannten Formel dabei nicht erfüllt ist.

Es ist in der Tat leicht einzusehen, dass die Bedingungen, unter denen die kritische Erscheinung eintritt, von den Bedingungen der ebullioskopischen Versuche verschieden sind.

Es sind zum mindesten zwei derartige Voraussetzungen vorhanden, von denen die eine wahrscheinlich, die andere sicher im gegebenen Fall nicht erfüllt ist:

1. braucht der zur absoluten Siedetemperatur zugehörige Druck, d. h. der kritische Druck, nicht derselbe beim reinen Lösungsmittel und bei Lösungen zu sein[1];

2. ist bei der Ableitung der Arrhenius-Beckmannschen Formel (S. 496) die Annahme gemacht worden, dass der gelöste Stoff nicht in die Dampfphase übergeht. Diese Annahme ist bei der kritischen Temperatur sicher ungültig: im Gegenteil müssen wir auf Grund der theoretischen Betrachtungen und experimentellen Tatsachen (siehe Seite 465) schliessen, dass der gelöste Stoff bei der kritischen Temperatur in beiden im Gleichgewicht vorhandenen Phasen zugegen ist, und zwar in beiden in gleicher Konzentration[2]. Eine entsprechende Umformung[3]) ist aber ohne Kenntnis des kritischen Druckes nicht ausführbar.

Daraus ergibt sich, dass das Gesetz der Siedepunktserhöhung nicht ohne weiteres auf kritische Erscheinungen übertragen werden darf.

3. Anschluss an Caubet.

Bei der Besprechung der Ergebnisse für reines Ammoniak, Seite 458, wurde gezeigt, dass die Kurve, welche man erhält, wenn man den Füllungsgrad als Abscisse, die kritische Kurve als Ordinate in ein Koordinatennetz einzeichnet, gleichzeitig die Abhängigkeit der Dichten des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit von der Temperatur darstellt. Diese Anschauung lässt sich offenbar auch auf Lösungen unmittelbar übertragen, und es entsteht somit die Frage: ‚ob sich der Einfluss des Füllungsgrades auf die kritische Temperatur auf Grund der allgemeinen Theorie der kritischen Punkte der Gemische voraussehen lässt.'

[1]) Durch Auflösung einer schwer flüchtigen Substanz scheint auch der kritische Druck des Lösungsmittels erhöht zu werden: siehe Hannay und Hogarth, Proc. Roy. Soc. **30**, 184 (1880); Hannay, Proc. Roy. Soc. **30**, 485 (1880).

[2]) Siehe Caubet, Diese Zeitschr. **40**, 289 (1902).

[3]) Nernst, Diese Zeitschr. **8**, 110 (1891); Beckmann, Diese Zeitschr. **17**, 112 (1895).

Die Antwort darauf ist in der schon mehrfach citierten Arbeit von Caubet enthalten, und zwar am deutlichsten in demjenigen Teil, welcher sich mit den Eigenschaften der *TVS*-Fläche, der Fläche der spezifischen Volume befasst[1]). Betrachten wir ein flüssiges Gemisch von einer bestimmten Zusammensetzung im Gleichgewicht mit ihrem Dampf, so lässt sich für eine jede Temperatur unterhalb der kritischen die Dichte der Flüssigkeit und ihres gesättigten Dampfes angeben. Zeichnen wir diese beiden Grössen für verschiedene Temperaturen in ein Koordinatennetz ein, so erhalten wir zwei Kurven (Fig. 13): *L* und *V*, von denen sich

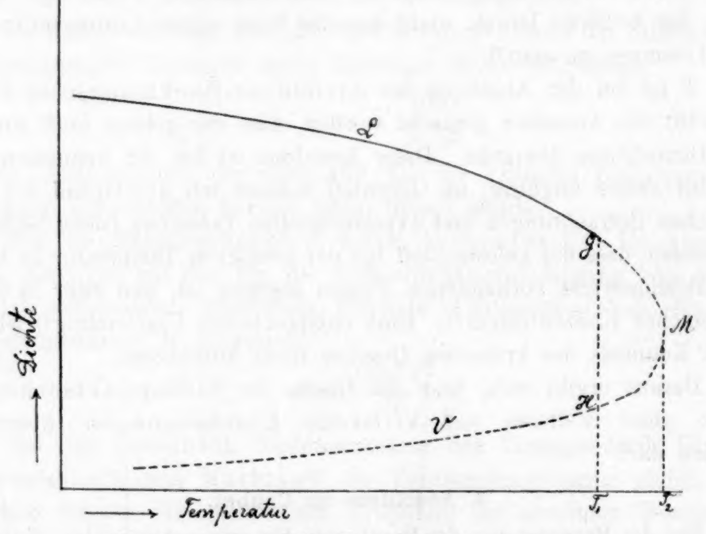


Fig. 13. $CO_2 + SO_2$ ($X = 0{\cdot}47103$) nach Caubet.

die erste auf die Dichte der Flüssigkeit, die zweite auf die Dichte des Dampfes bezieht. Die kritische Temperatur sei T_1: wie ersichtlich, entspricht diese Temperatur keinem Maximum der Kurve. Versuchen wir, den Dampf derselben Zusammensetzung oberhalb der kritischen Temperatur, *G* zu komprimieren, d. h. seine Dichte zu verkleinern, so tritt in einem bestimmten Punkte *H* wiederum eine Kondensation ein; aber bei weiterer Dichtevermehrung tritt nie ein Zustand ein, wo die Flüssigkeit dieselbe Zusammensetzung hätte wie der ursprüngliche Dampf. Ihre Menge wächst zunächst, erreicht ein Maximum, und bei weiterer Kompression tritt wieder ein Punkt ein, wo alles verdampft ist. Es ist das das Phänomen der retrograden Kondensation. In diesem Punkt hat

[1]) Diese Zeitschr. **40**, 274 (1902).

der Dampf wieder seine ursprüngliche Zusammensetzung. Wir haben also für eine jede Temperatur oberhalb der kritischen zwei Zustände des gesättigten Dampfes von gleicher Zusammensetzung und verschiedener Dichte, aber keinen einzigen Zustand der Flüssigkeit von derselben Zusammensetzung. Oberhalb der Temperatur T_2 tritt überhaupt keine Kondensation mehr ein: der Punkt M ist ein Punkt der maximalen Temperatur der Kondensation.

Ein Blick auf eine der Fig. 10—12 zeigt uns ihre völlige Analogie mit den von Caubet erhaltenen Kurven. Zum bessern Vergleich setze ich eine der für Naphtalin erhaltenen Kurven nochmals hierher, indem diesmal die Ordinaten den Füllungsgrad, die Abscissen die zugehörigen Temperaturen bedeuten. Wie ersichtlich, liegt in diesem Fall (und auch in allen andern, von mir untersuchten Fällen) der kritische Punkt auf dem flüssigen Ast der Kurve; die Kurve des gesättigten Dampfes zieht sich über die kritische Temperatur hinaus. Die maximale Temperatur scheint bei Naphtalin erreicht zu sein: in andern Fällen liegt sie bedeutend höher als die kritische; ihr Vorhandensein ist aber nach den obigen Bemerkungen mehr als wahrscheinlich.

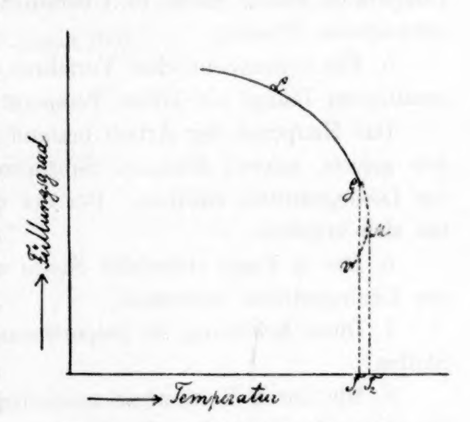


Fig. 14. $SO_2 + 1{\cdot}216\%$ Naphtalin.

Wir haben also in allen untersuchten Lösungen mit einer „retrograden Kondensation", und zwar mit einer retrograden Kondensation erster Art[1]) zu tun. Diese Tatsache erklärt uns völlig den abweichenden Einfluss des Füllungsgrades bei Lösungen und bei reinen Substanzen.

Denken wir uns, dass wir den Füllungsgrad bei konstanter Zusammensetzung stetig ändern könnten, so hätten wir für eine jede Temperatur oberhalb der kritischen je zwei Röhrchen von einem verschiedenen Füllungsgrad, in denen der Meniskus unten verschwindet. Röhrchen, in denen der Meniskus oben verschwindet, gibt es für eine jede Temperatur nur eine. Das ist zugleich auch der Unterschied zwischen einer retrograden Kondensation erster und zweiter Art: im letztern Fall wäre die Sachlage gerade umgekehrt.

[1]) Kuenen, Arch. néerl. **26, 374** (1895).

Es liegt offenbar nahe, dieses Verhalten als Kriterium der Reinheit der angewandten Lösungsmittel zu benutzen.

V. Zusammenfassung.

In dieser Abhandlung ist gezeigt worden:

1. Die kritische Erscheinung stellt ein reproduzierbares und völlig umkehrbares Phänomen dar.

2. Ein Verfahren, nach welchem kritische Temperaturen reiner Stoffe mit einer Genauigkeit von 0·02° bis 0·03° bestimmt werden können.

3. Die kritische Temperatur des Ammoniaks und Schwefeldioxyds.

4. Der Einfluss des Füllungsgrades auf die beobachtete kritische Temperatur reiner Stoffe in Übereinstimmung mit der von Stoletow entworfenen Theorie.

5. Ein voraussichtliches Verfahren, die Dichten von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf bei hohen Temperaturen zu bestimmen.

Das Hauptziel der Arbeit bestand in dem Studium des Einflusses, den gelöste, schwer flüchtige Substanzen auf die kritische Temperatur des Lösungsmittels ausüben. Bei der darauf gerichteten Untersuchung hat sich ergeben:

6. Die in Frage stehenden Stoffe erhöhen die kritische Temperatur des Lösungsmittels bedeutend.

7. Diese Erhöhung ist proportional der Konzentration des gelösten Stoffes.

8. Die durch Konzentrationskoeffizienten ausgedrückte „molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur“ ist nicht von der Natur der gelösten Substanz, wohl aber von der besondern Natur des Lösungsmittels abhängig; die Koeffizienten sind in dem Lösungsmittel mit grösserm Molekulargewicht höher als in dem mit kleinerm Molekulargewicht.

9. Die kritische Temperatur der Lösungen fällt dauernd mit steigendem Füllungsgrad, im Gegensatz zu dem Verhalten reiner Substanzen, wo sie ein Maximum erreicht.

Folgendes ist ferner dargelegt worden:

10. Die Proportionalität zwischen der Erhöhung der kritischen Temperatur und der Konzentration bildet nicht einen Spezialfall der Regel von Straus und Pawlewski, sondern bezieht sich vielmehr nur auf verdünnte Lösungen.

11. Die Unabhängigkeit des Konzentrationskoeffizienten von der Natur des gelösten Stoffes stellt nicht eine blosse Folge des Gesetzes von der molekularen Siedepunktserhöhung dar.

12. Der unter 9. genannte Einfluss des Füllungsgrades lässt sich

auf Grund der allgemeinen Theorie der Gemische voraussehen, und steht speziell mit den von Caubet gefundenen Resultaten in Einklang.

Es ist schliesslich als wahrscheinlich hingestellt worden, dass auch bei Lösungen ein Maximum der Temperatur existieren muss; jedoch fällt dieses Maximum nicht mit der kritischen Temperatur zusammen.

Meinem hochverehrten Chef und Lehrer, dem Direktor des Rigaschen Polytechnischen Instituts, Herrn Professor Walden, spreche ich für die freundliche Anregung und Unterstützung, insbesondere aber für eine stete, wohlwollende Ermutigung bei diesen schwierigen Experimenten meinen wärmsten Dank aus.

Riga, Polytechnikum, den 13. August 1903.

Katalytische Oxydationen organischer Substanzen mit konzentrierter Schwefelsäure.

I. Beiträge zur chemischen Kinetik der Kjeldahlanalyse und Naphtalinoxydation.

Von

G. Bredig und J. W. Brown[1]).

(Mit 6 Figuren im Text.)

Einleitung.

Die Oxydation organischer Substanzen mit heisser konzentrierter Schwefelsäure wird besonders auf zwei Gebieten im allergrössten Umfange betrieben, erstens nämlich bei der Stickstoffbestimmung nach der modifizierten Kjeldahlschen Methode und zweitens bei der technischen Darstellung der zur Indigofabrikation notwendigen Phtalsäure aus Naphtalin. In beiden Fällen gibt die Schwefelsäure ihren Sauerstoff an die organische Substanz ab, und wird der Vorgang durch gewisse Zusätze ganz erheblich beschleunigt. So ist zuerst besonders von Wilfarth[2]), dann von Kulisch, Asboth, Arnold, Ulsch, Foerster und Jodlbauer u. a. gezeigt worden, dass Zusätze geringer Mengen von Quecksilber-, Kupfer-, Platin- und Molybdänverbindungen u. a. die Oxydation der organischen Substanz ganz erheblich beschleunigen, ähnlich wirkt nach Gunning und Attenburg ein Zusatz grösserer Mengen von Kaliumsulfat, dieser freilich im wesentlichen nicht infolge katalytischer Wirkung, sondern nur durch Steigerung der Siedetemperatur.

Ebenso wird die Oxydation des Naphtalins zu Phtalsäure in heisser konzentrierter Schwefelsäure erheblich und mit grosstechnischem

---

[1]) Auszug aus der Dissertation: „Kinetische Studien über katalytische Beschleunigungen bei der Oxydation von Naphtalin und Anilinsulfat durch heisse Schwefelsäure.“ Inaugural-Dissertation von John Wesley Brown. Heidelberg 1903.

[2]) Literatur vergl. Ladenburg, Handwörterbuch d. Chemie 11, 249, Artikel Stickstoff.

Erfolge katalysiert durch Zusatz von Quecksilber, wie E. Sapper[1]) gefunden hat. Bisher aber sind unseres Wissens keine Messungen nach den Prinzipien der chemischen Kinetik über diese katalytischen Wirkungen veröffentlicht worden, so dass es uns angebracht schien, dieselben in Angriff zu nehmen. Betreffs der Einzelheiten unserer Versuchsanordnung muss auf die Dissertation des einen von uns verwiesen werden. Wir wählten einen Paraffinthermostaten, in welchem ca. sechs Versuche zu gleicher Zeit ausgeführt werden konnten, und der in einfacher Weise aus einem emaillierten Eisentopf, einigen Messing- und Eisenplatten und Asbestplatten hergestellt war. Die Gaszufuhr wurde mittels eines eigens konstruierten Druckregulators für den einen permanenten Brenner und mittels eines Thermoregulators aus Glas mit Quecksilberfüllung für den Hilfsbrenner zwischen den Temperaturen 225—300° auf $^1/_2$° konstant reguliert.

Die Reaktion vollzog sich in kleinen Glasfläschchen, *H*, von der Gestalt, wie sie Fig. 1 zeigt, mit langem Halse. Der Fortschritt der Reaktion wurde zuerst bei stickstoffhaltiger Substanz durch Bestimmung des gebildeten Ammoniaks in den nach bestimmten Zeiten herausgenommenen Proben festgestellt, später aber erfolgreicher durch Bestimmung des entweichenden Gases CO_2 und SO_2.

Nach vielfacher Variation der Versuchsmethoden entschieden wir uns bei den Geschwindigkeitsmessungen für die gasvolumetrische Bestimmung des entweichenden Gasgemisches von CO_2 und SO_2. Da z. B. 1 g Anilinsulfat nach der Gleichung:

$$\underset{284}{(C_6H_5.NH_2)_2.H_2SO_4} + 28\underset{2746}{H_2SO_4} = \underset{132}{(NH_4)_2SO_4} + 28\underset{1794}{SO_2} + 12\underset{528}{CO_2} + 32\underset{576}{H_2O} \quad (1)$$

6·31 g oder 2209 ccm SO_2-Gas und 1·86 g oder 946 ccm CO_2-Gas entwickelt, dagegen nur 0·120 g NH_3 gibt, so ist ohne weiteres klar, dass man durch die entwickelten Gasvolume noch die Oxydation viel verdünnterer Anilinlösungen messen konnte, als mittels der NH_3-Bestimmung. So ergab z. B. eine $^1/_{256}$-norm. Anilinsulfatlösung noch ca. 170 ccm Gas. Die Beobachtung verdünnter Lösungen aber erwies sich unter Ausschluss konzentrierterer sogar als nötig, weil man in letztern nach obiger Reaktionsgleichung ganz erhebliche Bruchteile des Lösungsmittels in Form von H_2SO_4 verbrauchte und daher sich die Reaktion in konzentrierten Lösungen nicht bei konstantem Gesamtvolumen vollzog. Das entwickelte Gasgemisch wurde, wenn nötig, noch mit Chlorcalcium ge-

[1]) Vergl. H. Brunck, Entwicklungsgeschichte der Indigofabrikation. Sonderheft der Ber. d. d. chem. Ges. **33**, Anlage V, 80 (1900). — Badische Anilin- u. Sodafabr. D. R.-P. 91202. Chemisches Centralbl. 1897, I, 1040.

trocknet, nachdem man sich noch besonders überzeugt hatte, dass es von diesem nicht angegriffen wurde. So bewirkte trockenes Schwefeldioxyd beim Überleiten über $CaCl_2$ keine Gewichtsveränderung des letztern, und ebensowenig trat ein Verlust an SO_2 ein, wenn man dieses Gas feucht und in bekannter Menge über $CaCl_2$ führte, z. B.:

Durchgeleitete Menge SO_2 entsprach 8·95 ccm Jodlösung
Wiederausgetretene Menge SO_2 entsprach 8·90 ccm Jodlösung.

Die Gase wurden bei den Geschwindigkeitsbestimmungen in Quecksilberbüretten mit Wassermantel und Niveaurohr aufgefangen und zu gegebenen Zeiten gemessen. Die ganze Anordnung des Apparates ist in Fig. 1 wiedergegeben. In derselben bedeuten A Stativ, B emaillierten Eisentopf, C und C' Mäntel aus Eisenblech und Asbest, D, D_2 und D_3 Deckel, M Messingcylinder, i Messingröhren, E Thermoregulator, E'' Gasdruckregulator, F Thermometer, G Rührer, H Reaktionsgefässe aus Glas, a und c Chlorcalciumrohre, d Gasbürette.

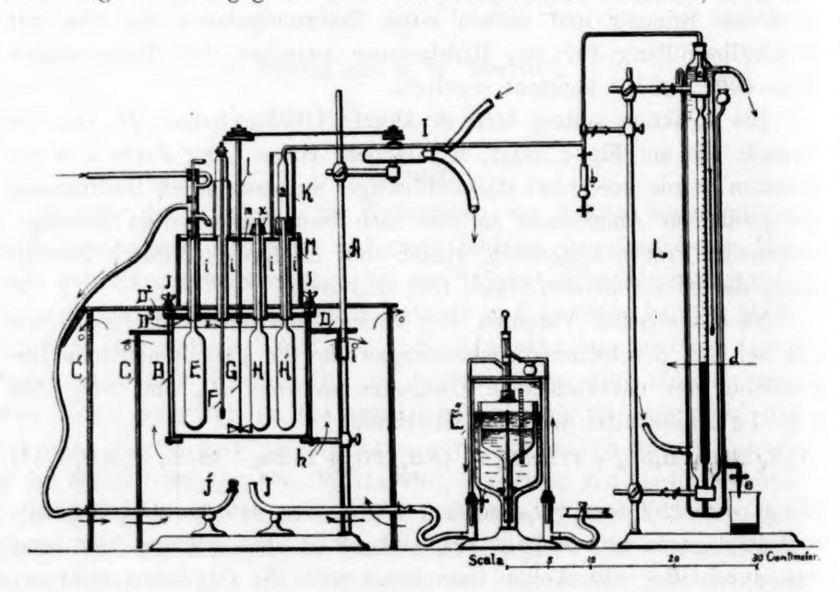


Fig. 1.

Analyse der entwickelten Gasgemische.

Zunächst wurde beim Anilinsulfat untersucht, ob die Zusammensetzung der entweichenden Abgase der Oxydation wirklich der obigen Reaktionsgleichung (1) entspricht, ob also auf $28 SO_2$ in der Tat $12 CO_2$ kommen.

Zu diesem Zwecke wurde das getrocknete Gasgemisch zuerst durch saures Kaliumbichromat geleitet und so SO_2 absorbiert und gewogen. Das übrigbleibende CO_2 wurde darauf ebenso in $NaOH$ aufgefangen und bestimmt. Die Resultate sind in Tabelle 1 wiedergegeben:

Tabelle 1.

Temperatur 250°. Schwefelsäure 100 ccm; Merkurosulfat 0·2666 g.

Zeit in Minuten	SO_2 in g	CO_2 in g	$\frac{CO_2}{SO_2}$ in g
	Anilinsulfat ca. 1 g.		
60	0·515	0·160	0·310
135	1·160	0·358	0·308
195	1·616	0·496	0·307
255	2·021	0·618	0·308
315	2·363	0·723	0·306
375	2·651	0·811	0·306
	Anilinsulfat ca. 0·6 g.		
60	0·256	0·081	0·316
120	0·497	0·162	0·326
180	0·649	0·214	0·330
240	0·827	0·259	0·313
300	0·972	0·306	0·315

Das Verhältnis $\frac{CO_2}{SO_2}$ in Grammen ist also experimentell 0·31, während die theoretische Gleichung 0·29 verlangt. Diese Abweichung dürfte die Versuchsfehler nicht erheblich überschreiten.

Beim Naphtalin lautet bei vollständiger Verbrennung die Reaktionsgleichung:

$$C_{10}H_8 + 24 H_2SO_4 = 10 CO_2 + 24 SO_2 + 28 H_2O. \qquad (2)$$

Geht die Oxydation aber nur bis zur Phtalsäure, so erhält man:

$$C_{10}H_8 + 9 H_2SO_4 = C_6H_4(CO_2H)_2 + 9 SO_2 + 2 CO_2 + 10 H_2O. \qquad (3)$$

In Volumen gerechnet, ist:

nach Gleichung (2) das Verhältnis $\frac{CO_2}{SO_2} = 0·42$,

„ „ (3) „ „ $\frac{CO_2}{SO_2} = 0·22$.

Experimentell wurde bei Naphtalin gefunden:

Tabelle 2.

	In Versuch				
	I	II	III	IV	V
ccm SO_2	38·6	43·3	40·4	39·2	38·5
ccm CO_2	7·5	6·6	6·3	6·9	6·9
$\frac{CO_2}{SO_2}$	0·19	0·15	0·16	0·18	0·18

Der Versuch deutet also mehr auf die Bildung von Phtalsäure nach Gleichung (3) unter den angewandten Verhältnissen, als auf die vollständige Verbrennung nach Gleichung (2). Wahrscheinlich besteht sowohl beim Anilinsulfat wie beim Naphtalin nur eine grobe Annäherung an die glatten Reaktionsgleichungen, wie ja auch die meist auftretende bekannte Dunkelfärbung der Schwefelsäure durch die organische Substanz auf verwickeltere Zwischen- oder Nebenreaktionen hindeutet[1]).

Reproduzierbarkeit der Reaktionsgeschwindigkeit.

Zunächst erhob sich die Frage, ob diese Oxydationen organischer Substanz in Schwefelsäure überhaupt mit eindeutiger, regelmässiger Geschwindigkeit verlaufen, ob also mehrfache Versuche unter denselben Bedingungen wiederholt stets auch quantitativ dieselbe Reaktionsgeschwindigkeit ergeben. Diese Frage kann bejaht werden, wie folgende Beispiele und viele andere im Laufe unserer Untersuchung zeigten:

Tabelle 3.

Temperatur 275°. Anilinsulfat 0·0278 g; Merkurosulfat 0·2800 g; Schwefelsäure 24 ccm.

Zeit in Minuten	ccm Gas entwickelt in Gefäss			
	I	II	III	IV
	Versuchsreihe A.			
14	9·31	—	9·49	8·45
25	16·63	17·61	16·69	15·74
41	24·80	26·68	25·05	24·64
63	33·20	34·57	34·05	33·99
90	41·60	42·60	40·70	42·10
113	46·71	47·20	45·36	46·44
187	54·81	55·39	54·36	54·28
∞	85·38 (korr. Mittelwert)			
	Versuchsreihe B.			
12	8·75	8·19	9·61	8·20
25	16·75	16·04	17·80	16·29
41	25·15	25·09	26·19	24·31
63	33·84	33·75	34·95	32·67
90	41·59	41·60	42·62	40·22
113	46·12	46·47	47·15	45·40
187	55·62	55·46	55·00	54·23
302	61·56	60·85	—	—
∞	85·16 (korr. Mittelwert)			

[1]) Nach Abschluss dieser Untersuchung hat Herr S. Burns-Boston auf dem Internationalen Kongress für angewandte Chemie zu Berlin am 8. Juni 1903 Beobachtungen über die Naphtalinoxydation mitgeteilt, über welche uns zur Zeit nur ein kurzes Referat in der Chemiker-Zeitung, Heft 51, 651 (1903) zugänglich ist. Seine Resultate stehen mit dem obigen unsrigen nicht in völliger Übereinstimmung,

Nachdem in Versuchsreihe A alles Anilin oxydiert war, wurde in denselben schon gebrauchten Lösungen von Merkurosulfat in Schwefelsäure für die Versuchsreihe B die neue Portion von 0·0278 g Anilinsulfat gelöst. Wie man sieht, oxydierten in Versuchsreihe B die schon gebrauchten Quecksilberlösungen das Anilin mit derselben Geschwindigkeit, wie die frischen Quecksilberlösungen in Versuchsreihe A. Das Quecksilbersulfat verliert also als echter Katalysator durch den Gebrauch nichts an seiner Wirkung. Nennt man t die Reaktionsdauer in Minuten, a die ursprüngliche und x die umgesetzte Menge der organischen Substanz, gemessen in ccm Oxydationsgas, und berechnet man obige Versuche nach der bekannten kinetischen Gleichung der monomolekularen Reaktion:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x},$$

so erhält man mit fortschreitender Reaktion stark abnehmende Konstanten erster Ordnung. Konstanten zweiter und dritter Ordnung weichen noch viel erheblicher ab, so dass es den Anschein hat, dass eher noch die erste Ordnung, wenn auch nur in erster Annäherung, gilt. Bei obigen Versuchen kann allerdings eine Fehlerquelle darin liegen, dass eine Übersättigung an Gas nicht durch Rühren vermieden wurde. Diese wurde durch Anwendung eines Rührers mit Quecksilberverschluss in den folgenden Versuchen vermieden, ausser in denjenigen, wo das Gegenteil direkt hervorgehoben wird.

Ordnung der Anilinoxydation ohne Katalysator.

Wird die Gasübersättigung durch Rühren aufgehoben, so erweist sich im Anfangsstadium die Reaktionsgeschwindigkeit als erster Ordnung in folgenden Versuchen:

Tabelle 4.

Temperatur 275°. Schwefelsäure 47 ccm; kein Quecksilberzusatz.

t	x	$a-x$	$k_1 . 10^5 . 0{\cdot}43$
	Anilinsulfat 0·1064 g.		
46	10·80	324·8	31
144	32·20	303·4	30
	Anilinsulfat 0·0532 g.		
46	5·70	162·1	33
144	16·40	151·4	31

doch sind dieselben möglicherweise unter andern Bedingungen von Konzentration und Temperatur erhalten.

Wie man sieht, ist auch bei verschiedener Anfangskonzentration die Konstante k_1 dieselbe.

Ordnung der Naphtalinoxydation ohne Katalysator.

Tabelle 5.

Temperatur 275°. Schwefelsäure 43 ccm; kein Quecksilberzusatz.

t	x	$a-x$	$a'-x$	$k_1 . 10^5 . 0{\cdot}43$	$k_1' . 10^5 . 0{\cdot}43$
		Naphtalin 0·0480 g.			
70	8·30	83·7	276	59	18
127	15·70	76·3	269	64	19
185	23·60	68·4	261	70	21
245	31·30	60·7	253	74	21
308	39·10	52·9	245	78	21
364	45·60	46·4	239	82	21
		40 ccm in 310 Minuten.			
		Naphtalin 0·0960 g.			
68	16·10	168	552	58	18
119	31·10	153	537	67	20
174	47·40	137	521	74	22
226	62·80	121	505	81	23
281	77·30	107	491	84	23
344	94·10	90	474	90	23
		80 ccm in 290 Minuten.			
		Naphtalin 0·1920 g.			
57	30·90	337	1105	71	23
99	61·60	306	1074	90	25
146	95·70	272	1040	90	26
199	125·40	243	1011	91	25
253	157·80	210	980	96	25
312	190·80	177	945	102	26
		160 ccm in 260 Minuten.			

Die Grössen a und k_1 sind unter der Annahme der Oxydation zu Phtalsäure, die Grössen $a'-x$ und k_1' unter der Annahme der vollständigen Verbrennung zu H_2O und CO_2 berechnet. Die Konstanz von k_1' innerhalb desselben Versuches beweist nichts, wegen der geringen Änderung von $a'-x$. Jedoch ist k_1' merklich etwas abhängig von der Anfangskonzentration des Naphtalins.

Wie man sieht, zeigt k_1 innerhalb derselben Versuchsreihe und bei verschiedenen Anfangskonzentrationen keine befriedigende Konstanz. Dennoch liess sich nach der bekannten Methode[1]) der Zeiten gleicher relativer Umsätze bei verschiedenen Anfangskonzentrationen a des Naphtalins in diesen Versuchen die Ordnung der Reaktion in folgender Tabelle 6 feststellen.

[1]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch d. allgemeinen Chemie (2. Aufl.) II², 235—238.

Tabelle 6.

Anfangskonzentration a	Zeit t für 43·5% Umsatz	$at.10$	$a^2t.10^3$
0·048	310	149	716
0·096	290	279	2670
0·192	260	499	9590

Die Inkonstanz von at und a^2t sowie die annähernde Konstanz von t zeigen, dass die Geschwindigkeit der Reaktion auch hier wenigstens annähernd der ersten Potenz der anfänglichen Naphtalinkonzentration proportional ist.

Tabelle 7.

Temperatur 275°. Schwefelsäure 42 ccm; Anilinsulfat 0·0532 g; $a = 171·6$ ccm.

t	x	$a-x$	$k_1.10^5.0·43$
	Merkurosulfat 0·0350 g.		
29	15·70	152·1	137
57	30·40	137·4	152
91	45·90	121·9	152
140	63·40	104·4	147
	48 ccm in 96 Minuten.		
	Merkurosulfat 0·0700 g.		
26	16·30	151·5	171
46	31·10	136·7	193
74	45·80	122·0	187
115	63·40	104·4	179
	48 ccm in 78 Minuten.		
	Merkurosulfat 0·1400 g.		
24	17·50	150·3	199
42	30·90	136·9	210
70	47·60	120·2	207
104	64·65	103·1	203
148	79·55	88·2	189
	48 ccm in 72 Minuten.		
	Merkurosulfat 0·2800 g.		
15	15·70	152·1	284
27	31·30	136·5	332
41	46·30	121·5	342
63	64·10	103·7	332
99	79·20	88·6	278
	48 ccm in 43 Minuten.		
	Merkurosulfat 0·5600 g.		
10	15·90	151·9	433
16	31·30	136·5	561
24	46·80	121·0	591
38	66·00	101·8	571
59	82·30	85·5	497
	48 ccm in 25 Minuten.		

Katalyse durch Quecksilber bei der Anilinoxydation.

Die Konstanten erster Ordnung sind in der hierher gehörenden Tabelle 7 mit Katalysator ziemlich befriedigend.

Wie man beim Vergleiche derselben mit Tabelle 4 ohne Katalysator sieht, wird durch die Gegenwart von ca. $^1/_2$ ‰ Merkurosulfat in der Schwefelsäure die Geschwindigkeitskonstante der Anilinoxydation bei 275° bereits ungefähr auf das Dreifache gesteigert. Nach der bekannten Formel[1]) für die Beschleunigung $\beta = \frac{1}{t} - \frac{1}{t_0}$ mit den Zeiten t und t_0 mit und ohne Beschleuniger für den gleichen Umsatz, erhält man unter Benutzung von Tabelle 4 und 7 folgende Tabelle 8 und Figur 2.

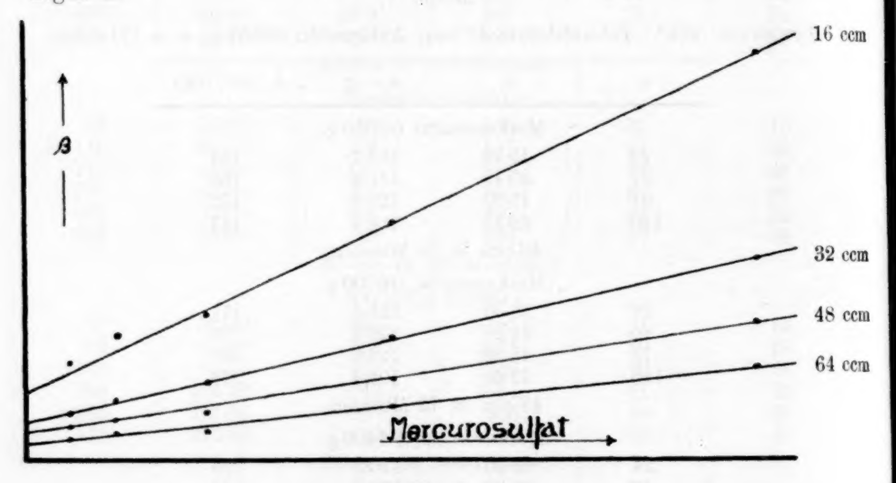


Fig. 2.

Tabelle 8.

ccm Gas	Werte der Beschleunigungen β					
	für Hg =	0·0350	0·0700	0·1400	0·2800	0·5600
16	β =	0·027	0·034	0·040	0·065	0·112
32		0·013	0·017	0·021	0·033	0·056
48		0·009	0·011	0·012	0·021	0·038
64		0·006	0·008	0·008	0·015	0·026

Hiernach steigt die Beschleunigung der Anilinoxydation annähernd geradlinig, also proportional mit der Quecksilberkonzentration, jedoch laufen die geraden Linien der Figur nicht auf den Nullpunkt der Ko-

[1]) Vergl. Ostwald, Diese Zeitschr. **2**, 134 (1888). — Price, Diese Zeitschr. **27**, 488 (1898).

ordinaten hin, so dass bei noch kleinern *Hg*-Konzentrationen als den gemessenen die Beschleunigung langsamer als die Merkurosulfatmenge zu steigen scheint.

Katalyse durch Quecksilber bei der Naphtalinoxydation.

Tabelle 9.

Temperatur 275°. Schwefelsäure 42 ccm; Naphtalin 0·0480 g.

$a' = 284·4$, $a = 92·0$.

t	x	$a-x$	$a'-x$	$k_1 . 10^5 . 0·43$	$k_1' . 10^5 . 0·43$
		Merkurosulfat 0·0700 g.			
25	16·1	75·9	268·3	334	101
50	31·3	60·7	253·1	361	101
77	46·7	45·3	237·7	400	101
115	64·6	27·4	219·8	457	98
157	79·2	12·8	205·2	546	91
		48 ccm in 80 Minuten entwickelt.			
		Merkurosulfat 0·1400 g.			
23	16·6	75·4	267·8	376	114
44	31·4	60·6	253·0	410	113
65	45·7	46·3	238·7	458	117
98	62·6	29·4	221·8	506	111
138	74·8	17·2	209·6	528	96
		48 ccm in 69 Minuten entwickelt.			
		Merkurosulfat 0·4200 g.			
14	15·6	76·4	268·8	576	176
25	31·1	60·9	253·3	716	202
36	45·4	46·6	239·9	819	210
55	62·7	29·3	221·7	904	197
80	77·3	14·7	207·1	996	173
		48 ccm in 38 Minuten entwickelt.			
		Merkurosulfat 0·5600 g.			
12	16·4	75·6	268·0	711	216
23	31·8	60·2	252·6	800	224
33	46·6	45·4	237·8	930	235
48	64·1	27·9	220·3	1080	231
67	78·6	13·4	205·8	1250	211
82	86·4	5·6	198·0	1483	192
		48 ccm in 34 Minuten entwickelt.			

Aus Tabelle 9 ist ersichtlich, dass k_1 bei Annahme der reinen Phtalsäurebildung innerhalb desselben Versuches rasch ansteigt. Es tritt also im Laufe der Reaktion entweder ein beschleunigender Umstand ein, oder es gilt überhaupt die Gleichung erster Ordnung hier nicht. Wahrscheinlich tritt neben der Oxydation zu Phtalsäure auch noch die weitergehende Oxydation ein. Die Konstanz der Konstanten k_1', unter Annahme vollständiger Verbrennung, ist viel besser, müsste aber durch stärkere Variation von $a'-x$ weiter geprüft werden.

Deutlich ist auf jeden Fall aus den Tabellen 5 und 9 die beschleunigende Wirkung des Quecksilberzusatzes zu erkennen. So steigt bei Zusatz von 1‰ Quecksilbersulfat zur Schwefelsäure k_1' auf den fünffachen Wert. Vergl. Tabelle 10 und Figur 3, in welcher die Beschleunigung β annähernd als geradlinige Funktion der Quecksilberkonzentration sich darstellt[1]). Jedoch scheint auch hier bei geringern Quecksilberzusätzen die Wirkung nicht als gerade Linie darstellbar zu sein, was wir auch beim Anilin betonten.

Tabelle 10.

ccm Gas	Werte der Beschleunigung β				
	für Hg =	0·070	0·1400	0·4200	0·5600
16	β =	0·032	0·038	0·064	0·076
32		0·015	0·018	0·035	0·040
48		0·010	0·012	0·024	0·027
64		0·007	0·008	0·016	0·019
80		0·005	0·005	0·010	0·013

Fig. 3.

Einfluss kleiner Wassermengen.

Da man im Zweifel sein konnte, ob nicht die Entstehung von Wasser bei der Oxydation der organischen Substanz in der Schwefelsäure einen grossen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt, wurden absichtlich solche Wasserzusätze in den Versuchen der Tabelle 11 gemacht.

[1]) Der dritte Punkt in den Kurven der Fig. 3 entstammt der Tabelle 13 B bei 0·28 g Merkurosulfat.

Tabelle 11.

Temperatur 275°. Schwefelsäure 24 ccm; Anilinsulfat 0·0482g.

(Ohne Rührer.)

Ohne Wasserzusatz		Mit 0·100 ccm H_2O		Mit 0·200 ccm H_2O		Mit 0·300 ccm H_2O	
t	*x*	*t*	*x*	*t*	*x*	*t*	*x*
30	13·7	30	14·2	30	14·5	30	14·1
61	24·2	60	24·0	60	24·8	60	24·7
90	31·7	90	31·0	90	32·2	90	32·1
123	37·9	121	36·4	122	38·4	121	37·9

Innerhalb des gemessenen Gebietes ist also ein Einfluss geringer Wassermengen nicht zu erkennen. Das aus den von uns angewandten geringen Mengen der organischen Substanz entstehende Wasser hat also in den von uns untersuchten Gebieten keinen Einfluss. Wir benutzten gewöhnlich eine konzentrierte Schwefelsäure von 1,836 spez. Gewicht bei 25° bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur.

Oxydationsstufe des Quecksilbers.

Man konnte ferner fragen, ob man einen Unterschied der katalytischen Wirkung wahrnimmt, je nachdem man dieselbe Quecksilbermenge in Form von Oxyd- oder von Oxydulsalz zusetzt. Der Versuch der Tabelle 12 lehrt, dass kein Unterschied besteht. Das ist erklärlich, da Merkurosulfat von heisser Schwefelsäure sehr rasch zu Merkurisalz oxydiert wird.

Tabelle 12.

Temperatur 275°. Schwefelsäure 24 ccm; Anilinsulfat 0·0482 g.

(Ohne Rührer.)

Merkurosulfat 0·1922 g				Merkurisulfat 0·2293 g			
t	*x*	*t*	*x*	*t*	*x*	*t*	*x*
30	14·2	30	15·7	30	15·3	30	14·3
60	27·3	60	26·9	60	27·3	60	27·2
90	36·0	90	36·1	90	36·0	90	35·5
120	42·9	120	41·0	122	42·9	120	41·8

Temperatureinfluss mit und ohne Katalysator.

Man sieht aus Tabelle 13 und Fig. 4, dass sowohl bei der Oxydation des Anilins wie bei der des Naphtalins der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit sehr gross ist. Bei höherer Temperatur nähern sich die Reaktionszeiten gleichen Umsatzes mit und ohne Katalysator so kleinen Werten, d. h. geht die Reaktion auch ohne Quecksilberzusatz so rasch,

dass der katalytische Einfluss des letztern weniger merklich wird, während er bei tieferer Temperatur enorme Zeitunterschiede bewirkt.

Tabelle 13.

A. Oxydation von Anilinsulfat (ohne Rührer).

Schwefelsäure 47 ccm. Anilinsulfat 0·0556 g.

Ohne Katalysator			Mit 0·2800 g Merkurosulfat		
t	x	$0·43 k_1 . 10^5$	t	x	$0·43 k_1 . 10^5$
		Temperatur 300°.			
60	11·80	51	7	17·2	707
87	16·95	51	13	33·7	864
120	22·95	51	19	48·5	827
170	31·65	51	25	60·2	821
264	46·35	51	34	74·3	799
307	52·55	51	50	92·3	748
∞	173·6		70	107·2	688
5 ccm in 26 Minuten			100	123·0	637
			198	144·7	516
			300	147·0	364
			∞	159·9	
			5 ccm in 3 Minuten		
		Temperatur 275°.			
60	2·50	12·1	32	16·5	137
120	4·80	10·3	60	31·5	146
180	6·70	9·6	96	46·1	141
240	8·30	8·9	146	61·9	133
300	10·2	8·9	208	76·0	122
360	12·0	8·8	300	91·9	111
∞	171·4		362	99·2	103
5 ccm in 133 Minuten			∞	172·1	
			5 ccm in 10 Minuten		
		Temperatur 250°.			
62	1·70	7·0	60	5·8	24
120	2·50	5·3	121	10·7	23
183	3·10	4·2	180	15·1	22
240	3·70	3·9	254	20·4	21
300	4·20	3·5	360	26·9	20
360	4·70	3·3	480	33·1	19
420	5·10	3·1	∞	174·2	
480	5·40	2·9	5 ccm in 52 Minuten		
∞	174·7				
5 ccm in 408 Minuten					
		Temperatur 200°.			
60	0·05	—	60	0·85	—
420	0·20	—	120	0·95	—
∞	174·7		420	1·16	—
5 ccm in sehr langer Zeit			∞	174·7	—
			5 ccm in sehr langer Zeit		

B. Oxydation von Naphtalin (mit Rührer). Schwefelsäure 40 ccm. Naphtalin 0·0480 g.

Ohne Katalysator			Mit 0·2800 Merkurosulfat		
t	x	$0{\cdot}43 k_1'.10^5$	t	x	$0{\cdot}43 k_1'.10^5$
		Temperatur 300°.			
15	15·8	166	4	18·9	750
29	31·8	178	7	34·6	806
46	48·8	178	9	45·0	832
65	65·2	174	17	75·9	793
85	80·1	170	34	92·6	503
∞	284·4		∞	284·4	
5 ccm in 5 Minuten			5 ccm in 1 Minute		
		Temperatur 275°.			
127	15·7	20	16	16·0	157
245	31·3	21	31	32·0	168
364	45·6	21	49	48·0	164
∞	284·4		80	64·0	139
5 ccm in 39 Minuten			100	80·0	144
			∞	284·4	
			5 ccm in 5 Minuten		
		Temperatur 250°.			
214	3·0	2·2	98	16·9	27
428	6·0	2·2	210	32·5	25
∞	284·4	—	∞	284·4	
5 ccm in 360 Minuten			5 ccm in 30 Minuten		
		Temperatur 225°.			
—	—	—	195	3·7	2·9
—	—	—	288	5·3	2·8
—	—	—	∞	284·4	
			5 ccm in 280 Miuuten		

Fig. 4.

Katalytische Wirkung verschiedener Stoffe.

Es wurden zum Zwecke des Vergleichs ihrer katalytischen Wirkung verschiedene Metalle in Form ihrer Sulfate in Mengen, welche im Verhältnis ihrer Atomgewichte standen, und ausserdem in einem Versuche das zur Kjeldahlanalyse vorgeschlagene Phosphorpentoxyd bei der Oxydation von Anilin durch Schwefelsäure in den Versuchen der Tabelle 14 zugesetzt.

Tabelle 14.

Temperatur 275°. Schwefelsäure 44 ccm; Anilinsulfat 0·0556 g.

t	x	t	x	t	x
Ohne Zusatz		+ P_2O_5.0·0532 g		+ $CoSO_4.7H_2O$.0·4216 g	
71	7·6	69	7·7	61	8·3
138	15·7	134	16·1	209	29·1
202	23·2	193	23·8	299	40·2
24 ccm in 208 Minuten		208	25·2	24 ccm in 172 Minuten	
		24 ccm in 198 Minuten			
+ K_2SO_4.0·1308 g		+ $FeSO_4.7H_2O$.0·4170 g		+ $3CdSO_4.8H_2O$.0·3848 g	
59	8·4	42	6·8	78	7·8
167	23·5	178	30·1	221	23·0
299	38·8	235	38·1	284	31·3
24 ccm in 170 Minuten		291	45·6	344	38·4
		24 ccm in 142 Minuten		24 ccm in 221 Minuten	
+ $MnSO_4.4H_2O$.0·3346 g		+ $MgSO_4.7H_2O$.0·3698 g		+ $NiSO_4.6H_2O$.0·3942 g	
80	9·5	72	9·1	59	9·8
204	24·5	194	25·4	116	16·5
243	30·3	296	40·3	160	23·9
345	42·0	24 ccm in 183 Minuten		190	28·3
24 ccm in 200 Minuten				24 ccm in 160 Minuten	
+ $CuSO_4.5H_2O$.0·3746 g		+ Hg_2SO_4.0·3724 g			
11·5	16				
23	32	Vergl. Tabelle 15			
36	48				
50	64				
24 ccm in 17·3 Minuten		24 ccm in 13·8 Minuten			

Wie man sieht, wirken in den untersuchten Fällen der Tabelle 14 stark katalytisch nur Quecksilber (Tabelle 15) und Kupfer, indem sie die Entwicklungsdauer von 24 ccm Gas von 208′ im Nullversuch herabsetzten auf 13·8, resp. 17·3. Eisen und Nickel mit den Reaktionszeiten 142′ und 160′ wirken schon viel weniger, sehr wenig Kalium, Kobalt und Magnesium mit den zugehörigen Zeiten 170′, 172′ und 183′. So gut wie gar nicht wirkten hier mit den Zeiten 198′ und 200′ Phosphorpentoxyd und Mangan katalytisch, Kadmium eher sogar ein wenig verzögernd.

Wir sehen also, dass die Wirkung des zur Kjeldahlanalyse viel verwendeten Kaliumsulfats sicherlich nicht eine bei konstanter Temperatur katalytisch stark beschleunigende ist, sondern nur darauf beruht, dass es die Siedetemperatur der Schwefelsäure erhöht und damit die Möglichkeit gibt, die Reaktionstemperatur und nur hierdurch die Reaktionsgeschwindigkeit zu steigern, wie schon Gunning annahm. Ähnlich steht es mit der Wirkung von Phosphorpentoxyd.

Relativer Einfluss von Kupfer und Quecksilber bei der Oxydation von Anilin und Naphtalin.

Es wurde ferner das Verhältnis der Beschleunigung durch 1 *Hg* zur Beschleunigung durch 1 *Cu* sowohl beim Anilin wie beim Naphtalin verglichen in Tabelle 15.

Tabelle 15.

Temperatur 275°. Schwefelsäure 44 ccm.

Anilinsulfat 0·0556 g			Naphtalin 0·0480 g		
t	x	$0{\cdot}43\,k_1 . 10^5$	t	x	$0{\cdot}43\,k_1' . 10^5$
+ Merkurosulfat 0·3724 g			+ Merkurosulfat 0·3724 g		
11	16·8	400	14	16·0	180
19	33·0	480	29	33·3	190
28	47·4	490	40	46·6	200
41	63·7	480	60	65·9	190
58	79·7	460	85	81·9	170
∞	174·7		∞	284·4	
48 ccm in 28·4 Minuten			48 ccm in 41 Minuten		
+ Kupfersulfat ($5H_2O$) 0·3746 g			+ Kupfersulfat 0·3746 g		
13	17·1	340	40	15·7	62
22	31·1	390	79	31·9	65
34	46·6	400	123	47·1	64
50	64·6	400	176	64·2	63
70	79·9	370	∞	284·4	
∞	174·7		48 ccm in 126 Minuten		
48 ccm in 35 Minuten					

Wie man sieht, bringt 1 *Cu* beim Anilinsulfat nahezu eine ebenso grosse Beschleunigung der Oxydation hervor wie 1 *Hg*. Bei der Naphtalinoxydation steht dagegen die Wirkung von 1 *Cu* weit hinter der von 1 *Hg* zurück.

Also auch die Natur der zu oxydierenden Substanz ist massgebend für das Verhältnis der Wirkungen verschiedener Katalysatoren. Diese Verhältnisse erinnern an ähnliche, bereits bekannte Tatsachen bei andern Katalysen, wo auch schon mit dem Wechsel auch nur einer Komponente einer Reaktion die Wirkungsabstufung der Katalysatoren sich

ändert. So zeigen nach Brode[1]) verwandte Reaktionen, wie ($H_2O_2 + 2\,HJ$) und ($K_2S_2O_8 + 2\,HJ$) nur geringen Parallelismus in ihrer Abhängigkeit von Katalysatoren.

Die Verhältnisse der Tabelle 15 werden durch Fig. 5 gut veranschaulicht.

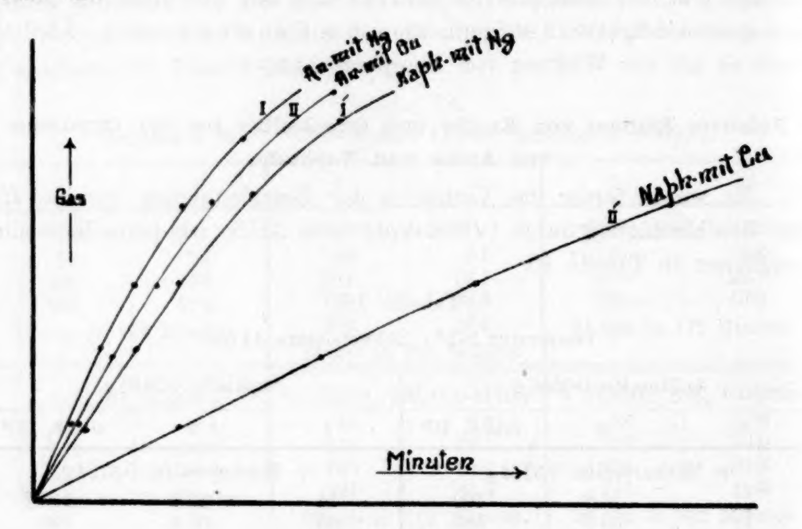


Fig. 5.

Einfluss von Katalysatorgemischen.

Es wurde ferner geprüft, ob in einem Gemische von Katalysatoren, z. B. von Hg und Cu, sich die beschleunigenden Wirkungen derselben einfach addieren oder gegenseitig beeinflussen.

Tabelle 16.

Temperatur 275°. Schwefelsäure 44 ccm; Anilinsulfat 0·0556 g.

t	x	t	x
Mit 0·14 g Hg_2SO_4 + 0·3746 g $CuSO_4 . 5H_2O$		Mit 0·14 g Hg_2SO_4	
5	16	24	17·5
10	32	42	30·9
15·5	48	70	47·6
22	64	104	64·7

Aus Tabelle 15 und 16 ergibt sich für die Beschleunigung β folgende

[1]) Diese Zeitschr. 37, 257 (1901).

Tabelle 17.

ccm Gas	β_{Cu}	β_{Hg}	β_{Cu+Hg}	$\beta_{Cu} + \beta_{Hg}$
16	0·080	0·040	0·193	0·120
32	0·040	0·021	0·097	0·061
48	0·026	0·013	0·062	0·039
64	0·019	0·009	0·044	0·028

Wie man aus Tabelle 17 und Fig. 6 sieht, ist die durch das Gemisch hervorgerufene Beschleunigung β_{Cu+Hg} erheblich grösser als die Summe der Einzelbeschleunigungen β_{Cu} und β_{Hg}, die durch Quecksilber oder Kupfer allein bewirkt werden. Der eine Katalysator verstärkt also gewissermassen durch seine Gegenwart die Wirkung des andern. Die gleiche Erscheinung ist für das Katalysatorpaar $Fe + Cu$, bereits von M. Traube[1]) und von Brode[2]) bei der Reaktion ($H_2O_2 + 2\,HJ$) und von Price[3]) bei der Reaktion ($K_2S_2O_8 + 2\,HJ$) beobachtet und gemessen worden. Wahrscheinlich handelt es sich dabei wohl um gegenseitige Oxydation, resp. Reduktion von *Cu*- und *Fe*-, resp. *Hg*-Salz als Zwischenreaktion.

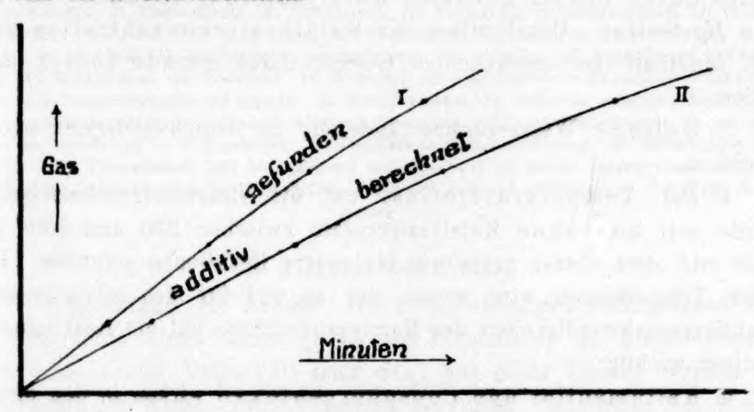


Fig. 6.

Zusammenfassung und Schluss.

In der vorliegenden Abhandlung wurden zum ersten Male die Geschwindigkeit der Oxydation organischer Substanzen mit heisser konzentrierter Schwefelsäure und die dabei wirksamen Katalysen bei konstant gehaltener Temperatur kinetisch untersucht, und zwar an Fällen, welche bei der Stickstoffbestimmung nach Wilfarth-Kjeldahl und bei

¹) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 1062 (1884).
²) Loc. cit.
³) Diese Zeitschr. **27**, 499 (1898).

der technischen Phtalsäurebereitung vorkommen. Diese Methode ist aber offenbar auch auf die Oxydation sämtlicher organischer Körper in Schwefelsäure ausdehnbar und kann so vielleicht vergleichende numerische Daten über die Stabilität der verschiedenen organischen Körpergruppen, bei Ringsprengungen, über den Einfluss von Substituenten u. s. w. liefern. In dieser und anderer Richtung sind noch weitere Untersuchungen beabsichtigt.

In der vorliegenden Arbeit wurde gemessen:

1. die Geschwindigkeit der Oxydation von Anilin und von Naphtalin durch heisse konzentrierte Schwefelsäure bei konstanten Temperaturen. Die Reaktion ist in den untersuchten Konzentrationen in beiden Fällen annähernd erster Ordnung, aber jedenfalls sind Störungen derselben vorhanden, und die Reaktion ist in Wahrheit wohl verwickelter;

2. der Geschwindigkeitszuwachs, welcher in diesen Reaktionen eintritt durch Zusatz gewisser Katalysatoren, besonders von *Cu*- und *Hg*-Sulfat. Der Einfluss der Katalysatorkonzentration liess sich innerhalb der untersuchten Gebiete durch gerade Linien darstellen.

3. Geringe Wasserzusätze änderten die Geschwindigkeit nicht erheblich.

4. Der Temperatureinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde mit und ohne Katalysatorzusatz zwischen 200 und 300° geprüft und etwa ebenso gross wie bei andern Reaktionen gefunden. Bei hohen Temperaturen wird wegen der an und für sich schon grossen Reaktionsgeschwindigkeiten der Katalysatoreinfluss auf die Reaktionszeit weniger wichtig.

5. Kaliumsulfat und Phosphorpentoxyd wirken in den untersuchten Gebieten nicht katalytisch, sondern ermöglichen nur höhere Temperaturen.

6. Das Kupfer ist im Verhältnis zum Quecksilber bei der Naphtalinoxydation viel weniger katalytisch wirksam als wie bei der Anilinoxydation.

7. Ein Gemisch von Kupfer und Quecksilber ist katalytisch erheblich wirksamer, als sich aus der Summe der Einzelwirkungen dieser Metalle additiv vorausberechnet.

Heidelberg, Chemisches Universitäts-Laboratorium.

Löslichkeitsstudien an schwer löslichen Stoffen.

Von

Wilhelm Böttger.

(Mit 1 Figur im Text.)

Inhalt:

I. Allgemeiner Teil.

1. Gegenstand der Arbeit. Die zweckmässigsten Bedingungen für die Benutzung eines Salzes (z. B. des Bleisulfats) als Abscheidungsform eines seiner Ionen (Pb oder SO_4) aus einer Lösung werden in herkömmlicher Weise durch Vergleich der unter Variationen der massgeblichen Umstände, wie Temperatur der Fällung, Überschuss des als Fällungsmittel benutzten Stoffs, Zusatz fremder Stoffe u. s. w. erhaltenen Mengen mit den angewendeten Mengen ermittelt. Dass dieses Verfahren in den häufigsten Fällen zu einer befriedigenden Lösung eines Problems führt, wird am besten durch die Tatsache illustriert, dass es eine grosse Zahl vortrefflicher analytischer Bestimmungsmethoden gibt. Anderseits sind aber auch viele Fälle bekannt, in denen eine wiederholte Prüfung und nötigenfalls Abänderung eines Verfahrens vorgenommen wurde. Es wird in dieser Beziehung vielleicht genügen, darauf hinzuweisen, dass das alte Problem der Trennung des Calcium- und Magnesiumions durch Fällen des erstern als Calciumoxalat erst vor

verhältnismässig kurzer Zeit seine wohl definitive Erledigung[1]) gefunden hat, und dass z. B. die Frage nach den Bedingungen für die Fällung der Phosphorsäure als Magnesium-Ammoniumphosphat immer wieder aufgegriffen wird, obwohl dieselbe die daran beteiligten Forscher seit mehrern Dezennien beschäftigt hat[2]).

Die Sachlage wird ohne weiteres verständlich, wenn man berücksichtigt, dass sich ein analytisches Verfahren aus einer ganzen Reihe von Vorgängen und Operationen zusammensetzt, die alle einen gewissen, mit der Veränderung der Umstände mehr oder weniger veränderlichen Anteil am Fehler des Endresultats haben, während eine durch eine bestimmte absichtliche Veränderung eines massgeblichen Umstandes erhaltene Veränderung im Resultat und damit auch in der Abweichung vom richtigen Wert vielfach als die Äusserung auch nur eines Vorganges angesehen wird. — Zwar können die mit den technischen Operationen, wie Filtrieren, Trocknen, Glühen u. s. w. verbundenen Fehler durch übereinstimmendes Arbeiten von der absichtlichen Veränderung eines Umstandes unabhängig gemacht werden, aber es bleiben dennoch mehrere Fehlerquellen teilweise mit entgegengesetztem Einfluss auf das Resultat übrig, deren spezieller Anteil am Fehler des Endresultats sich auf die angegebene Weise nicht so klar erkennen lässt, dass man die Abhängigkeit der Richtigkeit[3]) des Resultats von den verschiedenen

---

[1]) Th. W. Richards, Ch. F. Mc. Caffrey und H. Bisbee, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **28**, 71 (1901).

[2]) M. Klassert (Kritische Studien über die Bestimmungen der Phosphorsäure als Magnesiumpyro-, resp. Magnesium-Ammoniumphosphat, Dissertation, Marburg 1902) gibt eine Übersicht über die wichtigsten, diesen Gegenstand betreffenden Arbeiten, die aber nicht als vollständig angesehen werden kann, da sie z. B. die sehr sorgfältigen Arbeiten von F. A. Gooch und M. Austin (Zeitschr. f. anorgan. Chemie **20**, 121. 1899) und M. Austin (Zeitschr. f. anorgan. Chemie **32**, 366. 1902) nicht enthält. Durch die eignen Versuche des Verfassers dürfte die Frage ebenfalls nicht als befriedigend gelöst angesehen werden.

[3]) Unter „Richtigkeit" ist hier nicht nur die Übereinstimmung in Bezug auf die Gewichte verstanden, vielmehr ist ein Resultat erst dann als richtig anzusehen, wenn der gewogene Stoff auch die vorausgesetzte Zusammensetzung hat. Bei der Kompliziertheit der Vorgänge, namentlich bei Trennungen, treten nicht selten (zufällige) Kompensationen der Fehler ein, so dass ein Resultat wohl richtig ist, wenn man nur die Gewichte vergleicht, dagegen noch einen grössern Fehler enthalten kann, wenn man auch die Zusammensetzung in Betracht zieht. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass häufig eine wiederholte Bearbeitung eines Problems mit abweichenden Ergebnissen von verschiedenen Forschern auf ungenügende Beachtung dieser eigentlich „selbstverständlichen" Forderung zurückgeführt werden kann; denn man braucht sich nur zu vergegenwärtigen, dass die Kompensation an bestimmte Umstände gebunden ist, die als nebensächlich betrachtet und darum entweder bei

massgeblichen Umständen sicher beurteilen und danach die Bedingungen für die Ausführung eines Verfahrens hinreichend präzis formulieren und begrenzen könnte.

Als diejenigen Eigenschaften, deren näheres Studium mir für den angegebenen Zweck im besondern und mit Rücksicht auf die Erweiterung der Kenntnis der Eigenschaften der verschiedenen Stoffe im allgemeinen förderlich erscheint, sind erstens die Löslichkeit, bezw. das Löslichkeitsprodukt, zweitens die Beeinflussung der Löslichkeit durch andere Stoffe und drittens die Aufnahme- oder Okklusionsfähigkeit des festen Stoffs während der Entstehung als neue Phase, bezw. nach der Fällung in Berührung mit dem Lösungsmittel zu nennen.

Diese Abhandlung bezieht sich speziell auf die Bestimmung der Löslichkeit schwer löslicher Stoffe. Die Einschliessung fremder Salze ist hierbei — soweit es erreichbar und wesentlich erscheint — durch hinreichend langes Auswaschen der betreffenden Stoffe eliminiert worden. Die bei den Löslichkeitsbestimmungen gewonnenen Erfahrungen sollen dann später auf das Studium der Aufnahme und Abgabe anderer Stoffe angewendet werden.

Die Bedeutung und Berücksichtigung der Kenntnis der Löslichkeit, bezw. des Löslichkeitsprodukts eines Stoffes für die Beurteilung seiner Brauchbarkeit als Bestimmungsform eines seiner Ionen wird wohl am besten durch die folgende Analogie verständlicht, die an ein Beispiel anknüpft, das seine Probe durch die geleisteten Dienste bereits bestanden hat.

Die Sachlage bei der Trennung zweier Ionen durch Fällen mit einem Stoffe, der mit beiden Ionen schwer lösliche Salze bildet, ist ungefähr die gleiche, wie bei der elektrolytischen Abscheidung eines Ions aus einer Lösung, in welchem Falle sich ja namentlich hinsichtlich der Trennung verwandter Ionen die Kenntnis der Potentiale der betreffenden Metalle gegen eine das entsprechende Ion in bestimmter Konzentration enthaltende Lösung als ausserordentlich wertvoll erweist, wie das z. B. in besonders überzeugender Weise durch die Untersuchungen der Herren Küster und v. Steinwehr[1]) über die elektrolytische Trennung von Silber- und Kupferion und von Herrn Speckter[2]) über die elektrolytische Trennung der Ionen der Halogene gezeigt worden ist.

---

der Angabe der Bedingungen für die Ausführung nicht erwähnt oder bei der Wiederholung eines Versuchs nicht befolgt werden.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 451 (1898).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 539 (1898); Zeitschr. f. anorgan. Chemie 21, 273 (1898).

Natürlich lässt sich auf Grund der Kenntnis der Potentiale, bezw. der Löslichkeitsprodukte allein nicht angeben, unter welchen nähern Bedingungen die Trennung sich vollziehen lassen wird, da in beiden Fällen durch Nebenreaktionen (z. B. Abscheidung von Legierungen oder Bildung gemischter Fällungen) Komplikationen möglich sind, so dass die Erprobung der Anwendung einer Methode auf dem üblichen praktischen Wege keinesfalls zu umgehen sein wird. Aber mindestens lässt sich in einem gegebenen Falle sagen, ob eine Trennung überhaupt ausführbar ist, und wenn dies der Fall ist, können durch die Potentialmessungen, bezw. durch die Löslichkeitsbestimmungen doch wichtige Hinweise für die Ausführung gewonnen werden. Im Verlaufe dieser Abhandlung wird sich Gelegenheit bieten, die eben erwähnten Vorteile durch einige Anwendungen zu demonstrieren (Abschnitt 57).

2. Zu diesem vorwiegend analytischen Interesse an der Ermittlung der Löslichkeit schwer löslicher Stoffe kommt noch ein anderes, welches die Grundlage für zahlreiche Probleme der anorganischen Chemie bildet. Seit sich nämlich die Forschung der Erweiterung der Kenntnis von der Bildung komplexer Verbindungen vom Standpunkt des Massenwirkungsgesetzes zuwendet, ist die Löslichkeit derjenigen Stoffe, um deren Löslichkeitsänderung infolge der Bildung komplexer Ionen es sich handelt, eine ziemlich häufig benutzte Konstante. Allerdings wird dieselbe nie die Bedeutung erlangen wie etwa das Verbindungsgewicht, da sie in sehr ausgesprochener Weise mit äussern Bedingungen, wie Temperatur, Druck, Lösungsmittel u. s. w. veränderlich ist. Trotzdem ist aber ihre Ermittlung und die ihrer Veränderlichkeit mit den genannten Parametern, ferner das Aufsuchen von gesetzmässigen Zusammenhängen zwischen den Konstanten, bezw. den Änderungskoeffizienten und der Zusammensetzung nicht nur mit Rücksicht auf die erwähnte praktische Anwendbarkeit, sondern für die Systematik anorganischer Verbindungen von Wichtigkeit. Die Notwendigkeit zuverlässiger quantitativer Grundlagen für diesen Zweck ist in neuerer Zeit besonders von Hr. J. Locke bei Gelegenheit einer kritischen Besprechung der Theorie der Elektroaffinität[1]) eindringlich betont worden.

3. Schliesslich möge erwähnt werden, dass noch ein weiterer besonders für die Lösung theoretischer Probleme massgebender Gesichtspunkt den Anlass zur Aufnahme dieser Arbeit gegeben hat. In dieser Beziehung ist besonders das Studium der Löslichkeitsbeeinflussung schwer löslicher Stoffe durch Nichtelektrolyte zu nennen, nach dem

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **33**, 58 (1903).

diese Frage in neuerer Zeit durch Arbeiten von sehr verschiedenen Seiten[1]) in den Vordergrund getreten ist.

In unmittelbarem Zusammenhang mit der obigen Frage stehen dann die von Herrn R. Luther[2]) im Anschluss an seinen in Würzburg gehaltenen Vortrag über Normalelemente entwickelten Beziehungen, zu deren experimentellen Prüfung sich die im nachfolgenden beschriebene Methode als besonders geeignet erweisen wird.

Endlich möge noch hinzugefügt werden, dass die von Richards[3]) angestellten Betrachtungen über die Bedeutung der Änderung des Atomvolumens ein weiteres Feld für die Verwertung der Kenntnis der Löslichkeit schwer löslicher Stoffe bilden.

4. Methodisches und Geschichtliches. Diese Abhandlung betrifft fast ausschliesslich Bestimmungen, die nach der zuerst von den Herren F. Kohlrausch und Rose[4]), und bald darauf von Herrn Holleman[5]) angewendeten Methode der Leitfähigkeitsmessung ausgeführt wurden. Die Versuche wurden im Frühjahr 1902 aufgenommen, da seit dem Jahre 1893, wenn man von den Versuchen der Herren F. Kohlrausch und Dolezalek[6]) mit Silberbromid und Silberjodid absieht, keine weitere Mitteilung über diesen Gegenstand erschienen ist, nachdem ich Herrn Kohlrausch von der beabsichtigten Untersuchung in Kenntnis gesetzt hatte.

Die inzwischen erschienene neueste Publikation[7]), die in der Hauptsache ältere Bestimmungen enthält, betrifft allerdings mehrere Salze, die ich ebenfalls untersucht habe. Die beiden Arbeiten ergänzen sich jedoch gewissermassen, da Herr Kohlrausch die Leitfähigkeitsmessungen

---

[1]) Raoult, Setschenow, Müller, Lubarsch, Steiner, Bodländer, Gordon, Jahn, Jakowskin, Roth, Bruner, Euler, Rothmund, Konowalow, Braun, Gaus, Abegg und Riesenfeld, Skirrow, Fox, Rothmund und Wilsmore, Dawson, W. Biltz und Mc. Lauchlan (Diese Zeitschr. **44**, 600. 1903). Dort sind auch die vollständigen Literaturangaben zu finden, bezw. in Ostwalds Lehrbuch der allgemeinen Chemie (2. Aufl.) II[2] (1902).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 493 (1902).

[3]) Diese Zeitschr. **42**, 135 (1902).

[4]) Diese Zeitschr. **12**, 234 (1893).

[5]) Diese Zeitschr. **12**, 125 (1893).

[6]) Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Akad. d. Wissensch. **41**, 1018 (1901). Diese Versuche sollten im besondern zeigen, wie weit die Messung der Löslichkeit auf diesem Wege durch sorgfältige Ausschliessung gewisser Fehlerquellen getrieben, und welche Übereinstimmung mit den auf unabhängigem, insbesondere auf elektrometrisch bestimmten Werten erzielt werden kann.

[7]) F. Kohlrausch, Diese Zeitschr. **44**, 197 (1903).

bei Sättigung auf verschiedene Temperaturen ausdehnte, während ich mich zunächst auf eine bestimmte Temperatur beschränkt habe, um die getroffenen Veränderungen der Methode, von denen weiter unten die Rede sein wird, einer möglichst eingehenden Prüfung auf ihre Anwendbarkeit zu unterziehen.

Durch diese Kontrolle werden wohl auch die Bedenken beschwichtigt, die gegen die Herausgabe von Löslichkeitsbestimmungen, die nur nach einer Methode ausgeführt worden sind, wenigstens so lange erhoben werden könnten, bis nicht an einigen Beispielen gezeigt worden ist, welche Übereinstimmung bei Benutzung zweier unabhängiger Methoden erzielt werden kann, und damit bis zu welchem Grade die Annahme berechtigt ist, dass gewisse Fehlerquellen bei der Ausführung der Messung, bezw. bei der Ableitung der Löslichkeit aus dem Leitvermögen wirklich vermieden worden sind.

So bedarf besonders noch die Frage einer eingehenden Prüfung, in welchem Umfange die Hydrolyse zu berücksichtigen ist, welche ja immer eine Zunahme des Leitvermögens bewirkt[1]) und damit auf zu hohe Werte der Löslichkeit führt.

In einigen Fällen habe ich allerdings auch direkte Messungen der gelösten Menge ausgeführt, nämlich bei mehrern, nicht besonders schwer löslichen Stoffen. Indessen bildet gerade in diesen Fällen der Vergleich der nach verschiedenen Methoden erhaltenen Werte mehr einen Massstab für die Zulässigkeit der in diesen Fällen etwas fraglichen Ableitung der Löslichkeit aus dem Leitvermögen als eine Antwort auf die angeregte Frage.

Die Beantwortung derselben wird sich besonders auf Grund der Untersuchung solcher Fälle geben lassen, in denen entweder der Stoff doch so löslich ist, dass die Konzentration der gesättigten Lösung auch nach chemischen Methoden bestimmt werden kann, und in denen die Änderung der Beweglichkeit der Ionen mit der Konzentration zur Ableitung der Löslichkeit aus dem Leitvermögen genügend sicher bekannt ist (binäre Elektrolyte mit einwertigen Ionen, siehe Abschnitt 52), oder bei schwer löslichen Salzen muss die Konzentration eines Ions auf elektrometrischem Wege unter Bedingungen, die die Hydrolyse zurückdrängen, mit entsprechender Genauigkeit bestimmt werden. Speziell nun für diesen Fall ist ferner noch die Frage in Erwägung zu ziehen, ob die in Gegenwart eines Überschusses eines Salzes mit einem gleichen Ion ausgeführte Konzentrationsbestimmung (z. B. durch Messen des Potentials von Silber in einer mit Silberchlorid gesättigten Lösung bestimmter

---

[1]) Eine Schätzung dieses Einflusses findet sich in Abschnitt 51.

Normalität von Kaliumchlorid) nicht (wegen der physikalischen Löslichkeitsverminderung des schwer löslichen Salzes durch das im Überschuss vorhandene Salz) auf zu niedrige Werte führt[1]). Dass ich diese Fragen nicht vor der Inangriffnahme der Leitfähigkeitsmessungen entschieden habe, hat seinen einfachen Grund darin, dass ich mir zunächst die nötige Erfahrung für die Löslichkeitsbestimmung durch Messung des Leitvermögens zu erwerben wünschte.

Bei der Wiederaufnahme der Versuche werde ich mich zunächst diesen Fragen zuwenden, an die sich dann noch weitere Versuche über die erreichbare Beseitigung eingeschlossener Salze schliessen sollen (vergl. auch Abschnitt 10).

Für die Bevorzugung dieser Methode war besonders noch der Umstand massgebend, dass sie über den zeitlichen Verlauf der Sättigung, der bei den verschiedenen Stoffen zum Teil sehr verschieden ist, leichter ein klares Bild gibt, als irgend eine andere, und damit vor gewissen Fehlern schützt, die sonst leicht übersehen werden können.

5. Ergebnis der Arbeit. Ein Überblick über die zahlreichen einzelnen Ergebnisse dieser Untersuchung wird sich erst nach der Mitteilung der Versuche im IV. Teile gewinnen lassen; hier soll nur im Hinblick auf die in den ersten Abschnitten erwähnten Motive zur Aufnahme der Untersuchung hervorgehoben werden, dass diese Arbeit nur die Bedeutung eines Vorstosses auf dem Wege zu dem gekennzeichneten Ziele hat. Im besondern hat diese Untersuchung auf viele Fragen geführt, deren Beantwortung erst nach weitern Versuchen gegeben werden kann.

---

[1]) In der Arbeit des Herrn Goodwin (Diese Zeitschr. **13**, 577. 1894) liegt dafür möglicherweise eine Andeutung vor, insofern die durch Messung des Leitvermögens und auf analytischem Wege ermittelten Löslichkeitswerte des Thallobromids nicht unerheblich höher sind als der aus Potentialmessungen abgeleitete Wert. Grosses Gewicht darf dieser Tatsache allerdings nicht beigemessen werden, da auch noch andere Umstände dafür verantwortlich gemacht werden können. Ausserdem sind die möglichen Fehler von derselben Grösse wie die mögliche Verminderung der Löslichkeit (3—5 %). Ferner kommt hinzu, dass die aus der Potentialmessung an dem System mit der höhern Konzentration des im Überschuss vorhandenen Stoffes (*KBr*) abgeleitete Löslichkeit die höhere ist statt die niedrigere, wie zu erwarten wäre, wenn nicht noch andere Vorgänge in Betracht kommen. Seite 646 hebt zudem Herr Goodwin hervor, dass beim Silberchlorid die gefundene Löslichkeit sich als unabhängig von der Konzentration des (in diesem Falle benutzten) *KCl* erweist. Weniger gut, aber auch mit einer Abweichung im entgegengesetzten Sinne trifft dies beim Silberbromid und Silberjodid zu. Wie ich nachträglich bemerke, hat bereits Herr Arrhenius (Diese Zeitschr. **31**, 229. 1899) auf den möglichen erniedrigenden (physikalischen) Einfluss des Neutralsalzes hingewiesen.

Die Auswahl des Materials zu den Versuchen konnte mit Rücksicht auf die vielseitigen Interessen an derartigen Messungen ziemlich willkürlich geschehen; es musste nur so beschaffen sein, dass es die Grenze der Anwendbarkeit der Methode beurteilen lassen würde. In dieser Beziehung bietet die letzte Untersuchung von Herrn Kohlrausch (loc. cit.), der auf dem Gebiete der Leitfähigkeitsmessung ja unstreitig die grössten Erfahrungen hat, eine willkommene Gelegenheit zur Beurteilung der im folgenden mitzuteilenden Versuchsergebnisse. Und nach dieser Richtung darf wohl vorausgeschickt werden, dass sich die getroffenen Abänderungen, die speziell den Verhältnissen in chemischen Instituten Rechnung tragen, durchaus bewährt haben.

II. Spezieller Teil.

6. Methodisches. Der für die Ausführung der Versuche massgebende Gesichtspunkt ist kurz der folgende: Es sollten die verschiedenen Bedingungen, die die Löslichkeit eines Stoffes und damit auch das Leitvermögen der gesättigten Lösung beeinflussen, möglichst konstant erhalten werden. Die Kenntnis z. B. der Temperatur bei einer Messung in einem gegebenen Zeitpunkte ist allein nicht ausreichend, da bei einer möglichen unbeabsichtigten Veränderung derselben während der Beobachtung sehr leicht der Fall eintreten kann, dass infolge des verschiedenen zeitlichen Verlaufs der Änderung der Temperatur und der dadurch bedingten Änderung des Leitvermögens, nicht zu einander gehörige Werte von Temperatur und Leitvermögen in Beziehung gesetzt werden.

Um Irrtümer in dieser Beziehung auszuschliessen, habe ich die Sättigung und Messung bei konstanter Temperatur ausgeführt. Auf diese Weise wird die mit der Ermittlung der Löslichkeitslinie schon für einen Stoff verbundene Arbeit allerdings nicht unwesentlich vergrössert, da man bei jeder Temperatur die Sättigung mit einer ganz neuen Füllung beginnen muss, wenigstens dann, wenn man, wie ich es getan habe, zunächst mehrere Salze bei einer Temperatur untersucht und nicht zunächst ein Salz bei verschiedenen Temperaturen. Ich habe zunächst nur aus praktischen Gründen diese Arbeitsweise gewählt. Es ist nicht zu bestreiten, dass den Versuchen, die bei konstanter Temperatur gemacht werden, weniger Unsicherheit anhaftet.

Um andere Fehlerquellen auszuschliessen, wurde die Sättigungsdauer so weit wie möglich abgekürzt. Einerseits werden dadurch die aus dem Auflösen von Glas, anderseits die mit dem Übergang von leitendem Material aus den Elektroden in die Lösung verbundenen Fehler

eingeschränkt. Die letztere Fehlerquelle lässt sich übrigens in vielen Fällen durch den Verlauf der Sättigung, wie weiter unten dargelegt werden wird, daran erkennen, dass das Leitvermögen bei einem Versuche längere Zeit hindurch, als in der Regel zum Erreichen der Sättigung notwendig ist, langsam zunimmt[1]), und dass aufeinander folgende Bestimmungen grössere Abweichungen zeigen.

Das Leitvermögen des Wassers wurde natürlich seinem Anteile an der beobachteten Leitfähigkeit entsprechend genau bestimmt, wie das die später mitzuteilenden Versuche erkennen lassen werden.

Auf die Darstellung und Reinigung der verwendeten Stoffe wurde die grösste Sorgfalt verwendet, und im besondern wurden die Bemühungen um die Beseitigung occludierter Stoffe erst dann aufgegeben, wenn sich die weitere Fortsetzung des Ausschüttelns oder Auswässerns mit Leitfähigkeitswasser als nutzlos erwies.

7. Thermostat. Als Thermostat benutzte ich einen vernickelten Kasten aus Kupferblech von 50 Litern Inhalt. Durch genügend rasches Bewegen von zwei an der zur Aufnahme der Schüttelflasche bestimmten Welle angebrachten Flügeln und unter Verwendung eines Toluolregulators mit einem etwa 35 cm langen Gefäss, das von der einen Ecke des Kastens bis zur andern Ecke reichte, konnten die Schwankungen der Temperatur wenigstens während der Rotation der Flaschen leicht innerhalb $\pm 0{\cdot}01$ bis $0{\cdot}02^{0}$ gehalten werden. Beim Abnehmen der Gefässe von der Welle, was mit der Hand geschah, und beim Befestigen des Halters, in den das Gefäss eingespannt war, an einer horizontalen Leiste, um das Gefäss in eine für das Absetzen des Bodenkörpers geeignete Stellung zu bringen, traten allerdings bisweilen auf kurze Zeit kleine Erhöhungen der Badtemperatur ein, doch wurde dann vor der Messung des Leitvermögens gewartet, bis das Bad die ursprüngliche Temperatur wieder angenommen hatte. Im Winter waren dazu nur wenige Minuten erforderlich (die Zimmertemperatur war um etwa 2^{0} tiefer). War der Unterschied kleiner, so wurde durch Durchleiten von Leitungswasser, das durch eine auf dem Boden des Kastens liegende, mehrfach hin und her gebogene Röhre floss, die Erreichung der Badtemperatur befördert. Diese Vorrichtung gestattete übrigens die Ausführung der Bestimmungen auch zu Zeiten, als die Aussentemperatur höher war als die des Bades. Die Schwankungen sind dann natürlich etwas grösser, aber immerhin

---

[1]) Die lange andauernde Zunahme des Leitvermögens in solchen Fällen, in denen die Auflösung im übrigen rasch verläuft, kann allerdings, wie später (Abschnitt 11) erwähnt werden wird, auch noch andere Gründe haben.

doch noch so klein, dass sie in den Ergebnissen kaum zum Ausdruck kommen.

Bei einem kleinen Teil der Versuche habe ich einen Regulator mit einem kleinern und aufrechten Gefässe benutzt. Die Schwankungen der Temperatur sind dann grösser und betragen etwa $\pm 0{\cdot}1^0$.

Zur Messung der Temperatur benutzte ich ein in $^1/_{10}{}^0$ geteiltes Thermometer, später ein zu kalorimetrischen Messungen dienendes, mit einer Teilung in $^1/_{50}{}^0$. Die Angaben beider Thermometer wurden mit zwei in der Reichsanstalt geeichten Thermometern verglichen und die Temperaturen um die gefundene Abweichung korrigiert.

8. Sättigungsgefäss. Für den Anfang liess ich mir auf brieflichen Rat von Herrn Kohlrausch ein Sättigungsgefäss (*A*) von der inzwischen[1]) beschriebenen Beschaffenheit vom Glasbläser Richter in Berlin herstellen. Ein zweites Gefäss (*B*) liess ich mir von der hiesigen Firma Pressler mit einer einfachen Vorrichtung anfertigen, die gestattet, das Gefäss ohne Luftblase mit Wasser zu füllen (weil ich vermutete, dass es dann leichter sein würde, übereinstimmende Füllungen mit Wasser aus demselben Vorrat zu erzielen), und den Stopfen, zur Verhütung des Eindringens von Verunreinigungen beim Rotieren im Bade fest einzusetzen, ohne dass man Gefahr läuft, das Gefäss beim Herausnehmen des Stopfens zu zertrümmern. Zu dem besagten Zwecke liess ich die untere Hälfte des ziemlich langen Halses nach Art der zu medizinischen Zwecken benutzten Tropfgläser mit einer nach aussen gerichteten rinnenförmigen Wölbung und die obere Hälfte des Stopfens mit einer Rinne versehen, so dass der Stopfen bei geeigneter Stellung der Rinne zur Wölbung, die ein kurzes Stück übereinander greifen, ohne jede Gefahr für das Gefäss fest in die ganz mit Wasser gefüllte Flasche eingeführt und ebenso leicht wieder herausgenommen werden kann. Der eigentliche Verschluss wird durch Drehen des Stopfens bewirkt.

Die Öffnung der Flasche bereitet nur dann Schwierigkeiten, wenn der Stopfen infolge der Kontraktion des Inhalts fest eingesaugt worden ist. Doch kann man sich auch dann leicht durch kurzes Eintauchen des Gefässes in Wasser von nur etwas höherer Temperatur helfen. In ganz einfacher Weise lässt sich aber dem vorbeugen, wenn man den Abschluss gegen aussen durch Umdrehen des Stopfens erst nach Ausgleich der Temperatur des Wassers im Gefäss, bezw. im Bade bewirkt, wozu bei kleinem Temperaturunterschied nur wenige Minuten erforderlich sind.

[1]) Diese Zeitschr. **44**, 203 (1903).

Wie die Figur erkennen lässt, ist die Anordnung der Elektroden so, dass der Bodenkörper beim Umdrehen des Gefässes, wenn dessen Längsachse vertikal zur Welle steht, zwischen und hinter den Elektroden vorbeigleitet, so dass ohne die Gegenwart eines Fremdkörpers eine vollständige Durchmischung des Inhalts erreicht wird. Ebenso erfolgt das Absetzen des Bodenkörpers sehr leicht, und es ist bei geeigneter Entfernung der Elektroden vom Boden auch keine merkliche Entstellung der Resultate durch eine Beteiligung des Bodenkörpers an der Stromleitung zu gewärtigen. Durch die Glasstege zwischen den Elektroden ist für eine sichere Stellung der Elektroden und damit für eine grosse Konstanz der Kapazität des Gefässes gesorgt.

Die nach aussen geführten Drähte sind in der in der Figur angegebenen Weise gebogen und bis auf die äussersten Enden mit Glas umgeben. Mit den letztern wird das Gefäss zur Messung des Widerstandes in zwei mit Quecksilber gefüllte Näpfe eingehängt, an welche die zur Brücke und zum Widerstandskasten führenden Kabel angeschlossen sind.

Es möge schon hier unter Hinweis auf die in Abschnitt 15 gegebenen Belege erwähnt werden, dass es ohne Schwierigkeiten möglich ist, die Gefässe auf diese Weise so dicht zu verschliessen, dass man nach Zeiträumen, wie sie bei den folgenden Bestimmungen in Frage kommen, keine Verunreinigung des Inhalts durch Eindringen von Wasser aus dem Bade unter entsprechendem Austritt von Lösung anzunehmen und daher den beobachteten Widerstand dieserhalb nicht zu korrigieren braucht.

Über den Stopfen wurde eine Gummikappe gezogen, die ihrerseits durch mehrere Gummiringe fest an den Hals gedrückt wurde.

Der über den Schliff ragende Teil wurde so lang gewählt, um ihn beim Anfassen und Einsetzen nicht zu verunreinigen. Dies ist für die Erzielung übereinstimmender Füllungen mit Wasser aus dem gleichen Vorrat sehr wesentlich (siehe Abschnitt 17).

Von diesem Typus verwendete ich zwei Gefässe, die im folgenden mit *C* und *D* bezeichnet werden. Das Gefäss *C* enthält ungefähr 34·5 ccm; die Elektroden sind, da es hauptsächlich zur Messung des Leitvermögens von Wasser oder von sehr verdünnten Lösungen diente, nicht platiniert. Die Kapazität betrug 0·04033 $\pm$ 0·00002 (Abschnitt 14).

Das in der Figur dargestellte Gefäss *D* wurde etwas später angefertigt

und besitzt im Vergleich zu *C* einige Vorzüge. Es fasst 53·2 ccm. Die Elektroden sind schwach platiniert; die Kapazität beträgt 0·08197 ± 0·000001 (Abschnitt 14).

Zu einigen Versuchen benutzte ich ein Gefäss *E* nach Arrhenius mit der Kapazität 0·2697 ± 0·00077.

9. Messapparate. In Bezug auf diese Frage kann ich mich sehr kurz fassen, da ich mich hauptsächlich an die bekannten Erfahrungen gehalten habe.

Brücke. Zu Anfang benutzte ich einen gestreckten Brückendraht von 1 m Länge, dessen Abweichungen vom regelmässigen Kaliber nach der Methode von Strouhal und Barus bestimmt wurden. Im Laufe der Versuche wurde dann noch eine Brücke von der Firma Dr. R. Francke & Co. in Hannover bezogen, die nach dem Prinzip des Kompensators[1]) gebaut ist. Auch von dieser wurden natürlich die Fehler in bestimmten Intervallen ermittelt.

Widerstandskasten. Die beiden Widerstandskästen, die ich verwendete, sind von derselben Firma geliefert worden. Der eine mit den Widerständen 20000, 10000, 5000, 2000, 2000, 1000, 500, 200, 200, 100 und 100 Ohm war in der Reichsanstalt geeicht worden. Die gefundenen Abweichungen von dem Sollwerte betragen weniger als $^1/_{1000}$. Sie wurden bei der Berechnung in Betracht gezogen, obwohl die damit bestimmten Daten vielfach aus andern Gründen mit grössern Unsicherheiten behaftet sind. Ein anderer Satz mit den Widerständen 50, 20, 20, 10, 5, 2, 2, 1 und 1 Ohm wurde speziell zur Ermittlung des Leitvermögens der gesättigten Lösungen leichter löslicher Stoffe, wie Bleichlorid benutzt.

Kondensator. Zur Kompensation elektrolytischer Kapazitäten, die bekanntlich das Minimum verschlechtern, benutzte ich einen kleinen Kondensator nach F. Kohlrausch[2]), der je nach Bedarf dem Wider-

[1]) Diese Brücke ist, um ihre Bauart kurz zu skizzieren, so beschaffen, dass ein 25 cm langer Draht (aus einem Material mit ausserordentlich kleinem Temperaturkoeffizienten) durch einen Schiebekontakt mit einem System von 11 gleichen widerstandsfrei verbundenen Widerständen, von denen zwei den gleichen Widerstand haben wie der ausgespannte Draht, an verschiedenen Stellen in Nebenschluss gebracht werden kann, so dass der Gesamtwiderstand der Brücke zehnmal so gross ist wie der des ausgespannten Drahtes und der zwei damit parallel geschalteten Widerstände. Die Brücke fungiert mit andern Worten wie ein Draht von 2·5 m Länge mit einer nur 25 cm langen und immer nur um ganze Zehntel verschiebbaren Skala. Der Preis für die Brücke beträgt 230 Mark. Nach meinen bisherigen Erfahrungen hat sie sich recht gut bewährt.

[2]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen, Seite 59.

standskasten (bei grossen Widerständen 20000—50000 Ohm) oder dem Sättigungsgefäss (bei Widerständen von einigen tausend Ohm) parallel geschaltet wurde. Jedenfalls gelang es mir immer, mit diesem einfachen und handlichen Apparat durch Einschaltung geeigneter Kapazitäten ein so gutes Tonminimum zu erzeugen, dass z. B. die Leitfähigkeitsbestimmungen für eine bestimmte Wasserfüllung mit mehrern Widerständen ohne Mühe mit einem mittlern Fehler unterhalb 1‰ ausgeführt werden konnten.

Unterbrecher. Anfänglich konnte ich bei Benutzung eines kleinen Induktoriums gar kein brauchbares Tonminimum erzielen. Ich wendete dann aber mit bestem Erfolge, da mir kein Quecksilberunterbrecher zur Verfügung stand, einen Saitenunterbrecher nach Nernst[1]) an.

Das Telephon, von der Firma Stöcker & Co. in Leipzig-Plagwitz bezogen, übertraf die im Institut vorhandenen von Mix & Genest.

Die Zuleitungskabel waren von solchen Dimensionen, dass ihr Widerstand gegen die gemessenen vernachlässigt werden durfte.

10. Herstellung der Salze. Obwohl über die Darstellung der Salze im einzelnen noch in den spätern Abschnitten berichtet werden wird, so möge an dieser Stelle doch schon das erwähnt werden, was für alle Salze Geltung hat.

Die Stoffe, von denen dabei ausgegangen wurde, waren bis auf wenige Ausnahmen in analysenreinem Zustande von E. Merck bezogen worden. Zur Vorsicht wurden sie mehrmals umkristallisiert.

Bei der Fällung wurde die eine, nötigenfalls öfter filtrierte Lösung in einem bestimmten Zeitraume mit Hilfe eines Scheidetrichters unter lebhaftem Umrühren in die Lösung der äquivalenten Menge des andern Salzes eingetropft. Nach dem Grade der Löslichkeit waren die zu vermischenden Lösungen möglichst weitgehend verdünnt worden, um die Bedingungen für die Okklusion löslicher Salze nach Möglichkeit zu verschlechtern.

Unmittelbar nach dem Vermischen und Absetzen des gefällten Stoffs wurde die überstehende Flüssigkeit abgegossen und durch Wasser ersetzt. Zur Erzielung einer recht wirksamen Durchmischung des Niederschlags mit dem aufgegossenen Wasser wurde die Fällung aus dem Becherglas in eine ausgedämpfte Flasche mit Glasstöpsel übergeführt und der Inhalt lebhaft geschüttelt. Das zum Auswässern benutzte Leitfähigkeitswasser wurde häufig erneuert.

---

[1]) Diese Zeitschr. **14,** 630 (1894).

Der Umstand, dass ein Niederschlag noch leichter lösliche und auswaschbare Salze enthält, könnte bei der Untersuchung des Salzes in der Weise in die Erscheinung treten, dass der gleiche Bodenkörper bei aufeinanderfolgenden Aufgüssen abnehmende Leitfähigkeitswerte ergibt.

Es möge mit Bezug auf diesen Fall indessen schon bei dieser Gelegenheit hervorgehoben werden, dass die Erscheinung noch andere Gründe haben könnte, nämlich entweder den, dass die Elektroden mit leichter löslichen Stoffen verunreinigt sind, oder dass die Abweichungen in der Grösse der einzelnen Körner von der mittlern Korngrösse infolge begonnener, aber unvollendeter Umwandlung hinreichend gross sind. Denn dann wäre es nicht überraschend, dass spätere Aufgüsse niedrigere Werte ergeben, wenn nur die Umwandlungsgeschwindigkeit der kleinen Körner in grössere genügend klein und die angewandte Menge des Salzes nicht zu gross bemessen ist, so dass durch die Sättigung des voraufgehenden Aufgusses eine merkliche Änderung der mittlern Korngrösse eintritt.

Der Fall, dass das Sinken des Leitvermögens aufeinander folgender Sättigungen auf eine abnehmende Verunreinigung der Elektroden zurückzuführen ist, lässt sich, abgesehen davon, dass man in dieser Beziehung meistens von vornherein bestimmte Mutmassungen hat, leicht daran erkennen, dass durch Auswässern der Elektroden mit warmem Wasser eine Abschwächung der Störung zu erzielen ist.

Die Entscheidung zwischen den beiden andern Möglichkeiten kann nicht durch weiter fortgesetztes Auswässern geführt werden, da mit dem weitern Schütteln zur Beseitigung löslicher Beimengungen auch die Möglichkeit zur Beseitigung der kleinsten Partikel (durch Auflösen, bezw. durch Umwandlung) gegeben ist. Das einfachste Mittel, um sich von dem in dieser Weise hervortretenden Einfluss verschiedener Korngrösse unabhäng zu machen, besteht in einer Trennung der verschieden grossen Partikel durch Schlämmen. Um vor Fehlern, die auf ungenügender Beseitigung von mitgerissenen Salzen beruhen, geschützt zu sein, habe ich in dieser Richtung die Massnahmen eher zu weit getrieben; diese Frage soll mit Rücksicht auf das in Abschnitt 4 Gesagte den Gegenstand einer spätern Untersuchung bilden.

11. Korngrösse. Über den soeben erwähnten Einfluss der Korngrösse auf die Löslichkeit ist nach den entsprechenden Beobachtungen der letzten Jahre[1]) zu sagen, dass die Definition der Korngrösse für

[1]) W. Ostwald, Diese Zeitschr **34,** 495 (1900); G. A. Hulett, Diese Zeitschr **37,** 385 (1901); K. Schick, Diese Zeitschr. **42,** 155 (1902).

die Angabe der Löslichkeit von ähnlicher Bedeutung erscheint wie die der Temperatur, und dass demgemäss die einseitige Definition der Temperatur ohne gleichzeitige Bestimmung der Korngrösse bei Löslichkeitsbestimmungen mindestens unzweckmässig erscheint.

Indessen kann der Einfluss der Korngrösse, sobald derselbe nicht sehr ausgesprochen ist, was sich z. B. in einer deutlich wahrnehmbaren Änderung des Leitvermögens während des Versuchs aussprechen würde, wenigstens mit Rücksicht auf die oben angedeuteten praktischen Gesichtspunkte dadurch eliminiert werden, dass die Herstellungs- und Behandlungsweise des Bodenkörpers genau angegeben wird. Nötigenfalls ist der Einfluss einer absichtlichen und bekannten Vergrösserung des Kornes näher zu bestimmen (vergl. z. B. den Abschnitt 48). Denn es darf jedenfalls angenommen werden, dass z. B. für die in dieser Abhandlung angegebenen Löslichkeiten ein mittlerer Verteilungszustand massgebend ist, der gewiss nicht ganz exakt unter Einhaltung übereinstimmender Herstellungsbedingungen reproduziert werden kann, aber doch mit ziemlich grosser Annäherung, so dass die Zahlen aus diesem Grunde kaum eine die sonstigen Versuchsfehler überschreitende Unsicherheit enthalten.

Die Bestimmung der Korngrösse besteht also nicht in einer umständlich auszuführenden direkten Messung, sondern ist eine indirekte, die auf der ziemlich begründeten Annahme beruht, dass unter ähnlichen Bedingungen auch ein nahezu gleicher mittlerer Verteilungszustand erhalten wird.

Dazu berechtigt wohl besonders auch der Umstand, dass der zahlenmässige Nachweis grösserer Unterschiede der Löslichkeit infolge verschiedener Verteilung nur unter besondern, für die Erzielung und Erhaltung eines feinen Verteilungszustands günstigen Bedingungen und erst ziemlich spät gelungen ist, wenn auch qualitative Angaben schon erheblich früher zu finden sind (z. B. bei Stas, siehe Abschnitt 21).

Tatsächlich habe ich denn auch in den Fällen, in denen ich nach der äussern Beschaffenheit der Fällungen einen bedeutenden Unterschied erwartet hatte, z. B. beim Calciumsulfat, Bleichlorid und andern nur schwache Anzeichen dafür gefunden. Hierzu ist allerdings zu bemerken, dass durch das Abspülen des in das Gefäss gebrachten Bodenkörpers das Auftreten grösserer Unterschiede von vornherein erschwert wurde. Dass aber bei keineswegs immer gleichmässig betriebenem Abspülen dennoch kein oder nur ein kleiner Einfluss bemerkt werden konnte, bedeutet, dass eine *wesentliche* Änderung des Verteilungszustandes dadurch nicht bewirkt wurde.

In andern Fällen dagegen sind gewisse Unterschiede, wie ich sie z. B. an zwei Präparaten von Bleisulfat beobachtete, die unter etwas abweichenden Bedingungen, aber aus sonst übereinstimmenden Materialien hergestellt worden waren, ohne Zweifel mit dem schon makroskopisch erkennbaren Unterschied in der Korngrösse in Zusammenhang zu bringen.

Eine andere Form, in welcher der Einfluss der Korngrösse in unzweideutiger Weise noch in den letzten Tagen (beim Silberoxyd, 27, siehe dort) entgegengetreten ist, war die, dass das Leitvermögen bei längerm über mehrere Stunden fortgesetztem Rotieren beständig zunahm, während nach dem anfänglichen Verlauf der Auflösung die Lösung längst gesättigt sein musste. Mit dieser Erscheinung war nun gleichzeitig eine zunehmende Trübung der Flüssigkeit durch sehr fein verteilte und suspendiert bleibende Körner verbunden. Sobald dies erkannt und nachdem die überstehende Flüssigkeit abgegossen worden war, wurden bei geeigneter Rotationsgeschwindigkeit ganz vortrefflich stimmende und scharfe Endwerte erhalten.

Wahrscheinlich hängt das verhältnismässig seltene und stärkere Auftreten des Einflusses der Korngrösse damit zusammen, dass die Änderung der Korngrösse von sehr kleinen zu mittlern und grössern Werten in den meisten Fällen sehr rasch erfolgt.

12. Herstellung des Wassers. Das benutzte Wasser wurde zum grössten Teil im Institut, und zwar aus Wasser hergestellt, das schon einmal destilliert worden war. Besondere Massnahmen, wie Zusatz von Kaliumpermanganat, welche gelegentlich vorgeschlagen worden sind, habe ich bei der Destillation nicht getroffen. Ich habe in dieser Beziehung die Erfahrungen verwertet, die Herr Titoff bei der Herstellung von Wasser von möglichst geringer und konstanter Verunreinigung zu Versuchen über die katalytische Beeinflussung der Oxydation von Natriumsulfit mit Sauerstoff durch andere Stoffe in unserm Institut gemacht hat.

Das Wasser wird aus einer gut verzinnten kupfernen Blase destilliert und in einem Kühler mit einem Rohre aus Zinn kondensiert. Die Verzinnung der Blase ist sehr wesentlich, wenigstens trat nach häufiger Benutzung der Blase eine Verschlechterung des Wassers ein, die durch erneutes Verzinnen sofort behoben wurde. Übrigens decken sich meine diesbezüglichen Beobachtungen vollkommen mit denen, die Herr Titoff gemacht hat, welchem aus anfänglicher Unkenntnis dieses Umstandes ziemlich erhebliche Zeitverluste erwuchsen.

Während der Destillation wurde natürlich durch Öffnen des Fensters, in dessen unmittelbarer Nähe sich die Vorlage befand, für Verbesserung der Luft gesorgt. Ein Teil der beobachteten Schwankungen in der Beschaffenheit des Wassers ist jedenfalls auf das nicht hinreichend vermiedene Eindringen von gasförmigen Verunreinigungen zurückzuführen.

Ausserdem wurde aber auch von C. A. F. Kahlbaum Wasser bezogen, das besonders für Leitfähigkeitszwecke hergestellt wird.

Das befolgte Vorgehen, zu den Versuchen nicht Wasser von dem höchsten erreichbaren Reinheitsgrade anzuwenden, erscheint möglicherweise auf den ersten Blick ziemlich unzweckmässig. Indessen werden diese Bedenken durch die folgenden Bemerkungen beseitigt: Bei dieser Untersuchung handelte es sich für mich zunächst um die Erwerbung der technischen Erfahrung, die mich in den Stand setzen sollte, auch unter den für diese Zwecke ungünstigen räumlichen und örtlichen Verhältnissen bei besonders auf die Ermittlung des Einflusses von Verunreinigungen des Wassers gerichteten Versuchen kleinere Unterschiede zu erkennen, als sie im allgemeinen in Betracht kommen[1]). Solange es an der erforderlichen Erfahrung und an den dazu unentbehrlichen Einrichtungen fehlt, hätte die Berücksichtigung dieses Umstandes einen Mehraufwand an Zeit und Arbeit bedingt, dem kein entsprechender Gewinn gegenüber gestanden hätte.

Des weitern kommt hinzu, dass die Brauchbarkeit der ohne Berücksichtigung dieser Feinheiten gewonnenen Zahlen für die früher erwähnten praktischen Zwecke kaum eine Einbusse erleidet, weil in den meisten Fällen ihrer Anwendung z. B. bei analytischen und anorganischen Problemen über Konstitutionsfragen auf die Reinheit des Wassers nicht einmal der Wert gelegt wird wie hier. Es ist aber gerade mit Rücksicht auf diese Fragen erwünscht und beabsichtigt, im Anschluss an die Versuche über die Folgen einer Verbesserung des Wassers auf die Löslichkeit auch solche mit absichtlich verunreinigtem Wasser anzustellen[2]).

[1]) Übrigens habe ich in den daraufhin besonders untersuchten Fällen, z. B. beim $AgCl$ und $AgBr$, in welchen keine direkt zu erwartende Umsetzung, wie z. B. beim Bleikarbonat eine Erhöhung infolge Bildung von Bikarbonation nach dem Schema ($PbCO_3 + H_2CO_3 = Pb + 2HCO_3'$) eintritt, keinen Einfluss eines in der wechselnden Leitfähigkeit zum Ausdruck kommenden verschiedenen Gehalts an Verunreinigungen des Wassers bemerkt.

[2]) Es ist in dieser Beziehung zu bemerken, dass alle Versuche in einem Raume ausgeführt wurden, der zwar im allgemeinen bessere Luft enthielt, als man sie sonst in chemischen Laboratorien antrifft, aber es war bei der Lage des Zimmers nicht nur nicht zu vermeiden, dass auch andere Personen hin und her gingen, sondern

13. Aufbewahrung des Wassers. Auf brieflichen Rat von Herrn Kohlrausch habe ich das Wasser in grossen Flaschen (zu 5 Liter) aus Jenaer Glas[1]) mit Heberverschluss aufbewahrt. Das verwendete Glas (Flasche und Glasrohr) war durch eine besondere Abkühlungsweise gegen die Einwirkung von Wasser widerstandsfähiger gemacht worden.

Die beim Ausfliessen von Wasser eintretende Luft musste ein 15 cm langes und 2 cm breites Rohr passieren, das zur Erschwerung des unabhängig vom Ausgiessen stattfindenden Eintretens von Luft dicht mit Watte ausgestopft war und eine geeignete Menge Natronkalk enthielt.

Wurde statt dessen, wie es zu Anfang geschah, das ganze Rohr mit Natronkalk gefüllt, um jedweder Verschlechterung des Wassers durch zutretendes Kohlendioxyds vorzubeugen, so war eine von Tag zu Tag fortschreitende Verbesserung des Wassers zu konstatieren. So belief sich zum Beispiel in dem einen Falle, als das Wasser vom 6. Februar bis zum 8. März stand, die Änderung im Leitvermögen von 1·18 bis $0{\cdot}92 . 10^{-6}$.

Dies erklärt sich so, dass nach Massgabe der durch die Vermehrung des Gasraumes (infolge des Ausgiessens von Wasser) erfolgenden Verminderung[2]) der Konzentration des Kohlendioxyds in der Gasphase ein Übertritt von Kohlendioxyd aus dem Wasser in den Gasraum eintritt. Durch die Diffusion des Kohlendioxyds nach dem Natronkalkrohr wird diese Wirkung noch verstärkt.

Die von Herrn Kohlrausch erwähnte Massregel (loc. cit. S. 197), Wasser, das für feine Messungen angewendet wird, vorher mit Platin in Berührung zu bringen, habe ich nicht befolgt, da ich eine merkliche Verbesserung (geschweige denn eine solche um 14%) durch blosse Berührung mit Platin nicht konstatiert habe, obwohl sie mir bei den zahlreichen Vorversuchen hätte entgegentreten müssen. Es hat demnach den Anschein, dass das Auftreten von der Beschaffenheit der Elektroden und von der Natur der Verunreinigungen des Wassers abhängt.

---

die Luft wurde auch durch das beim Brennen der Flamme des Thermostaten gebildete und durch ausgeatmetes Kohlendioxyd beständig verschlechtert. Es wäre natürlich nicht unmöglich, diesem Übelstande abzuhelfen; vorläufig ist von dieser Massnahme indessen Abstand genommen worden, da auch unter den wenig günstigen Umständen verhältnismässig sehr gute Resultate erzielt wurden. Für einige Fälle wird aber die Verschärfung der Massnahmen, um die Verunreinigung des Wassers beim Umfüllen zu verhindern, ganz unentbehrlich sein.

[1]) F. Kohlrausch, Diese Zeitschr. **42**, 198 (1903).

[2]) Denn die eintretende Luft ist praktisch frei von Kohlendioxyd, wenn sie eine hohe Schicht von Natronkalk passiert hat.

Man wird bemerken, dass bei der weiter unten zu beschreibenden Arbeitsweise etwaige Veränderungen des Wassers oder Unterschiede in der Veränderung bei verschiedenen Füllungen von der Grösse, dass sie in Betracht kämen, in den Abweichungen des Leitvermögens verschiedener Füllungen aus dem gleichen Vorrat zum Ausdruck kommen müssten.

14. Kapazität der Gefässe. Die neu bezogenen Gefässe wurden zunächst längere Zeit ausgedämpft, um die Angreifbarkeit durch Wasser zu vermindern, und darauf mit Chromsäuregemisch behandelt, um Verunreinigungen von den Elektroden zu beseitigen. Besondere Sorgfalt wurde auf die Vorbehandlung der Glasschliffe mit warmem Wasser verwendet, da es natürlich wichtig ist, dass das Abschleifen von Glas beim Einsetzen und Umdrehen des Stopfens vermieden wird.

Zur Bestimmung der Kapazität von *D* verwendete ich nur Kaliumchlorid, und zwar drei Präparate von verschiedener Herkunft. Ein Präparat von Merck, das zur Reinigung nochmals gelöst und durch Einleiten von Chlorwasserstoff gefällt und aus der damit bereiteten Lösung durch Alkohol niedergeschlagen wurde. Eine zweite mit *KCl* IIIb bezeichnete Probe wurde nach dem üblichen Kristallisieren, von Kaliumchloratum purum ausgehend, in der gleichen Weise gereinigt. Die dritte Probe ist aus Kaliumhydrotartrat bereitet worden, zu dessen Herstellung die Komponenten besonders gereinigt wurden. Das daraus hergestellte Karbonat wurde in Salzsäure gelöst und die Lösung verdampft. Das Chlorid wurde noch dreimal gelöst und mit Alkohol gefällt.

Unmittelbar vor Herstellung der Lösungen wurde eine ausreichende Menge durch Erhitzen im Porzellantiegel getrocknet. Eine am 30. März ausgeführte Bestimmungsreihe mit je zwei $^1/_{100}$-norm. Lösungen von allen drei Präparaten und einer hinreichenden Zahl (12) von Ablesungen ergab als Mittel 0·081 97 mit einem mittlern Fehler des Mittelwertes von 0·13 ‰. — Bei gelegentlicher Kontrolle der Kapazität konnte keine Änderung konstatiert werden, welche die übrigen Versuchsfehler erreicht hätte.

Die Bestimmung der Kapazität von *C* konnte nicht mit Kaliumchlorid ausgeführt werden, da das Minimum zu undeutlich war. Die Schwierigkeiten habe ich dadurch beseitigt, dass ich in beiden Gefässen gleichzeitig Löslichkeitsbestimmungen mit Thallojodid ausführte. Es ergab sich so als Mittelwert von sechs Bestimmungen (17. bis 19. Dezember) für die Kapazität des Gefässes *C* der Wert von 0·040 33 mit einem mittlern Fehler des Mittelwertes von 0·5 ‰.

Die Abweichungen der einzelnen Bestimmungen untereinander sind

grösser, als sie bei spätern Bestimmungen mit andern Salzen erhalten wurden. Dies beruht zum Teil auf bekannten Ursachen — damals benutzte ich zur Regulierung der Temperatur des Thermostaten noch den Regulator mit dem kleinen Gefäss — zum Teil auf einem nicht ganz klar gestellten Rückgang des Leitvermögens der gesättigten Lösung in dem Gefässe *C*. Da in dem andern Gefässe, welches sich in dieser Beziehung weniger auffällig verhielt, in den voraufgehenden Wochen vielfach Bestimmungen mit andern ebenfalls ziemlich leicht löslichen Salzen ausgeführt worden waren, so erscheint es berechtigt, die Erscheinung wenigstens zum Teil auf Adsorption von Salz durch das Platin zurückzuführen. Weiter unten wird übrigens noch ein Fall zu erwähnen sein, in dem die Erscheinung ganz besonders auffällig war.

Es wäre, wenn die Annahme zutrifft, wahrscheinlich möglich gewesen, durch Ausdehnen der Versuche über einen grössern Zeitraum, also nach absichtlicher Verschlechterung der Elektroden, die Adsorption ganz wesentlich einzuschränken. Indessen habe ich mit Rücksicht auf den grossen Zeitverlust, der mit dem nachträglichen Auswässern der Elektroden, um sie für schwerer lösliche Salze wieder brauchbar zu machen, verbunden gewesen wäre, von dieser Massnahme abgesehen. Übrigens ist das von geringerer Bedeutung, da die Sättigung in den Fällen, in denen ich das Gefäss benutzte, aus andern Gründen noch weniger genau bestimmt werden konnte. — Vor der Weiterführung der Versuche soll die Bestimmung der Kapazität wiederholt werden.

Während der Versuche habe ich die Kapazität nicht kontrolliert, da wegen der grössern Dicke des Platinblechs und wegen des geringern Abstandes der Elektrode noch weniger eine Verbiegung und Änderung der Kapazität zu befürchten war als bei dem Gefässe *D*.

15. Allgemeines über die Ausführung der Versuche. Die Abweichungen, die sich in den einzelnen Fällen mit Rücksicht auf die besondern Eigenschaften der betreffenden Stoffe notwendig machten, werden in den entsprechenden Abschnitten besonders erwähnt. In vielen Fällen hat das Leitvermögen des Wassers nur einen geringen Anteil an dem der Lösung. Dann wurden die Sättigungen in dem Gefässe *D* hergestellt, und das Wasser wurde gesondert in *C* untersucht. Nach Massgabe des Anteils am Leitvermögen der Lösung geschah dies natürlich mit der entsprechenden Genauigkeit unter Beachtung der später (Abschnitt 17) zu erwähnenden Massnahmen beim Umfüllen des Wassers. Im besondern wurde auf die Ermittlung einer etwaigen (zufälligen) Veränderung des Wassers Gewicht gelegt.

Für sehr schwer lösliche Stoffe, wie Silberchlorid und Silberrho-

danid u. a. wurde, um eine Vergrösserung des Leitvermögens durch Übertritt von Salz aus den Elektroden zu vermeiden, das Gefäss *C* benutzt. Dann konnte das Leitvermögen des Wassers nur vor Beginn der Serie (natürlich von mehreren Füllungen) bestimmt, und erst nach erneuter Auswässerung kontrolliert werden, weil sich sonst ein zu hoher Wert für das Wasser hätte ergeben können. Die Gewähr dafür, dass das Leitvermögen des Wassers sich im Verlaufe der Versuche nur innerhalb einer bestimmten Grenze[1]) geändert hat, ist wegen der bei ruhigem Aufbewahren des Wassers infolge des freiwilligen Austritts von Kohlendioxyd möglichen Verbesserung, bezw. infolge zufälliger Verschlechterung eine etwas geringere. Die etwas grössere Unsicherheit, die den nach diesem Verfahren ausgeführten Bestimmungen anhaftet, ist durch Ausführung mehrerer unabhängiger Serien eingeschränkt worden.

In einigen wenigen Fällen, z. B. beim Silberbromid, wurde das von den Herren Kohlrausch und Dolezalek (loc. cit.) dafür vorgeschlagene und erprobte Verfahren in Anwendung gebracht, nämlich das Wasser auf den Bodenkörper aufzugiessen, möglichst ohne ihn aufzurühren, und dann das Leitvermögen vor und nach dem Rotieren und damit die Zunahme durch die Auflösung des betreffenden Stoffes zu bestimmen (vergl. den Abschnitt über Silberbromid).

In jedem Falle wurde der in das Gefäss gebrachte Bodenkörper zunächst einige Male mit Wasser abgespült, um zufällige Verunreinigungen, die beim Umfüllen etwa hinzugekommen wären, zu entfernen. Dann wurde das Gefäss ganz mit Wasser aufgefüllt, der Stopfen eingesetzt und entweder sogleich oder bei einem grössern Unterschied zwischen der Temperatur des Bades und der des eingefüllten Wassers nach 10—15 Minuten umgedreht, und schliesslich die Gummikappe übergezogen.

Das Rotieren wurde bei den einzelnen Stoffen so lange fortgesetzt, bis sich eine Verlängerung des Rotierens als überflüssig erwies, d. h. bis nach erneutem Rotieren keine oder die Beobachtungsfehler nur wenig überschreitende Zunahme des Leitvermögens konstatiert werden konnte. Bei leichter ($TlCl$) und mittelschwer (TlJ, $AgCl$) löslichen Stoffen liess sich diese Grenze meistens sehr scharf bestimmen, und nur bei einigen sehr schwer löslichen Stoffen, durch deren Auflösung das Leitvermögen vom Wasser überhaupt nur um einige Prozente zunimmt,

[1]) Etwa innerhalb der äussern Grenzen, um die sich verschiedene Füllungen mit demselben Wasser unterscheiden (siehe Abschnitt 17). Es sei in dieser Beziehung besonders auf Abschnitt 46 verwiesen, in dem die Versuche mit Bleikarbonat mitgeteilt sind.

beschränkt sich die Konstatierung der Sättigung mehr darauf, dass die bei weiterem Rotieren beobachtete Zunahme einen entsprechend kleinen Bruchteil (über den in einzelnen Fällen näheres berichtet wird), von der während eines gleichen Zeitraumes bei den voraufgehenden Rotationen beobachteten beträgt. Jedenfalls ist in derartigen Fällen, wie zu ersehen sein wird, eher zu viel als zu wenig geschehen.

Es bleibt ja unter solchen Umständen bisweilen ungewiss, ob der geringe Zuwachs vollkommen, bezw. überhaupt auf die vermehrte Aufnahme von Bodenkörper zu setzen ist, und nicht etwa auf die Auflösung von Glas, auf Übergang von Ionen aus dem Metall oder auf den immerhin möglichen Zutritt von Verunreinigungen aus dem Bade bei ungenügend dichtem Verschluss des Gefässes.

Um eine Vorstellung von dem Anteil zu bekommen, den die erste und dritte Fehlerquelle an der Vergrösserung des Leitvermögens durch fortgesetztes Rotieren haben können, habe ich wiederholt die Gefässe nur mit Wasser beschickt und dann während bestimmter Zeiträume im Bade rotiert.

Bei einem Versuche, der keineswegs die günstigsten Ergebnisse aufwies, beobachtete ich z. B.:

für das Leitvermögen des Wassers	in *C*	in *D*
vor dem Rotieren $9^h\ 5'$	0·873	0·851 . 10^{-6}
nach Rotieren von $9^h\ 5'$ bis 10^h	0·875	0·858 „
„ „ „ 10^h bis 11^h	0·875	0·863 „
„ „ „ $12^h\ 30'$ bis $3^h\ 15'$	0·881	0·873 „

Die grössere Zunahme bei *D* erklärt sich dadurch, dass die platinierten Elektroden nicht so gut ausgewässert waren wie die blanken in *C*.

16. Übersättigung. Von dem üblichen Mittel, die Erreichung der Sättigung durch Ausgehen von einer übersättigten Lösung zu kontrollieren, habe ich keinen sehr ausgiebigen Gebrauch gemacht. Nachdem ich mich in zweifelhaften Fällen durch vorübergehendes Erwärmen und nachheriges Einstellen auf die Badtemperatur überzeugt hatte, dass in der Zeit, während welcher rotiert wurde, wirklich Sättigung erreicht wird. Die regelmässige Anwendung dieses Verfahrens, die Sättigung zu kontrollieren, ist nicht, wie wohl kaum betont zu werden braucht, aus Bequemlichkeit unterblieben, sondern hauptsächlich mit Rücksicht darauf, dass damit eine neue Fehlerquelle infolge der Lockerung des Stopfens bei Erhöhung der Temperatur eingeführt worden wäre, die namentlich bei der Untersuchung sehr schwer löslicher Stoffe — denn nur bei diesen könnten Zweifel an der sichern Konstatierung der Sätti-

gung erhoben werden, — die Resultate in schwer kontrollierbarer Weise beeinflusst haben würde.

17. Umfüllen, bezw. Aufgiessen des Wassers. Wie bereits mehrfach von Herrn Kohlrausch hervorgehoben wurde, ist die Verunreinigung des Wassers infolge der Berührung mit Zimmerluft eine der störendsten Fehlerquellen bei der Untersuchung solcher Stoffe, durch deren Auflösung das Leitvermögen überhaupt nur um Werte von der Grössenordnung des Leitvermögens vom Wasser selbst oder sogar nur um Bruchteile davon geändert wird. Ich habe auf die Ermittlung der Grenzen, innerhalb welcher übereinstimmende Füllungen des Gefässes mit Wasser aus demselben Vorrat erzielt werden können, ziemlich viel Zeit verwendet und bin schliesslich durch die Beobachtung von nebensächlich erscheinenden Umständen, deren Beschreibung hier unterbleiben soll, zu einer Arbeitsweise gelangt, die ziemlich befriedigende Resultate ergibt. Dies möge durch einige Beispiele aus dem Arbeitsjournal illustriert werden.

Bei einer Serie am 15. Dezember mit ziemlich grossen Abweichungen wurden für fünf Füllungen bei der gleichen Temperatur die folgenden Werte (jeder natürlich mit mehreren, meist sechs Widerständen und soweit als möglich in der Mitte der Brücke, bezw. in nächster Umgebung davon gemessen) erhalten:

1. 0·652   2. 0·641   3. 0·635   4. 0·660   5. 0·655

Mittelwert: 0·648 ($F = 0{\cdot}005$; $f = 0{\cdot}01$).

Dagegen ist die Übereinstimmung bei der folgenden Serie, die am 10. Januar beobachtet wurde, wesentlich besser:

1. 1·308   2. 1·301   3. 1·302   4. 1·298

Mittelwert: 1·302 ($F = 0{\cdot}002$; $f = 0{\cdot}004$).

Man könnte nun hiernach den Eindruck gewinnen, dass eher eine grössere Genauigkeit erreicht wird, wenn das Wasser weniger rein ist. Dies erscheint ganz plausibel, da die Aufnahmegeschwindigkeit für Kohlendioxyd jedenfalls mit der Vergrösserung des Unterschiedes zwischen dem anfänglichen Gehalt an Kohlendioxyd und dem, welcher dem vorhandenen Partialdruck in der Luft entspricht, zunimmt. Doch dies entspricht keineswegs den wirklichen Verhältnissen, mit andern Worten dem Gehalt an Kohlendioxyd ist jedenfalls nicht allein die entscheidende Bedeutung an den erwähnten Schwierigkeiten beizumessen; denn ich habe vielfach auch mit Wasser von der gleichen Qualität wie das erstere die gleich gute Übereinstimmung wie im zweiten Falle erzielt und umgekehrt bei schlechterm Wasser grössere Abweichungen beobachtet.

Für die Verunreinigung des Wassers beim Umfüllen sind offenbar noch Umstände massgebend, die ich trotz vieler darauf gerichteter Bemühungen unter den mir jetzt zur Verfügung stehenden lokalen Verhältnissen nicht habe erkennen und beseitigen können. Es ist natürlich unbedingt erforderlich, die Füllungen bei geöffnetem Fenster und bei windigem Wetter unter Schutz gegen Staub vorzunehmen. Auch ist die peinlichste Sauberkeit vonnöten; ich habe, nachdem ich darauf aufmerksam wurde, in dieser Beziehung eher zuviel getan.

Es ist kaum zu bezweifeln, dass man auch ohne besondere Hilfsmittel einfach dadurch noch etwas weiter kommen wird, dass man für gleichmässige und bessere Beschaffenheit der Luft (z. B. auch für Freiheit von Staub) im Arbeitszimmer sorgt.

III. Versuche.

18. Der Mitteilung der Versuche möchte ich folgende Bemerkungen vorausschicken. Auf die Untersuchung der einzelnen Salze ist, wie sich zeigen wird, ziemlich verschiedene Mühe verwendet worden. Im allgemeinen habe ich, besonders auf die exakte Bestimmung der Löslichkeit schwer und sehr schwer löslicher Stoffe grosses Gewicht gelegt und vielleicht in einigen Fällen grösseres, als es mit Rücksicht auf die Unsicherheit, die bei der Ableitung der Löslichkeiten in die Zahlen kommt (siehe Abschnitt 52), und nach dem, was oben über einige Fehlerquellen[1]) gesagt worden ist, berechtigt erscheint. Dem gegenüber möchte ich aber hervorheben, dass die genauere Bestimmung des Leitvermögens, als es die Unsicherheit in den zur Umrechnung auf Ionen- und Gesamtkonzentration benutzten Beweglichkeiten entspricht, keine unbegründete Einseitigkeit bedeutet, weil das Leitvermögen, als die Grundlage für die Berechnung der Konzentration immer eine Neuberechnung der letztern gestattet, wenn Fehler oder Unsicherheiten in den Beweglichkeiten erkannt und beseitigt worden sind.

Des weitern sind aber durch die unrationell erscheinende Übertreibung Erfahrungen gemacht worden, die sich besonders für die geplante Fortsetzung der Arbeit in mehrern Richtungen als förderlich erweisen werden. Ich habe mich überhaupt von dem eigentlich selbstverständlichen Grundsatze leiten lassen, dass Bestimmungen von der durch die methodischen Fehler begrenzten Genauigkeit nicht viel schwieriger und mit nur geringfügigem Mehraufwand an Zeit auszuführen sind wie ungefähre. Jedenfalls steht der Mehraufwand an Zeit und

[1]) Deren Ausschliessung wurde zwar angestrebt; es bedarf aber noch besonderer Versuche, die zeigen, wie weit das wirklich gelungen ist.

Mühe in keinem Verhältnis zu dem Vorteil, den exakte Bestimmungen gegenüber annähernden haben.

Dem scheint nun die Tatsache zu widersprechen, dass ich mich in gewissen Fällen, z. B. bei einigen Bleisalzen, in denen unschwer der mittlere Fehler noch hätte verkleinert werden können, mit einer etwas geringern Genauigkeit begnügt habe. Indessen liegt in diesen Fällen die Sache doch etwas anders, nämlich entweder kann das Leitvermögen überhaupt nicht als Ausgangspunkt für die Berechnung dienen (siehe Abschnitt 51 und 55), oder es haben sich Schwierigkeiten ergeben, die, da sie sich nicht immer beheben liessen, zu neuen Fragestellungen geführt haben, deren Beantwortung erst später gegeben werden kann. Ich verweise in dieser Beziehung nur auf die unten angeführten Versuche mit Bleijodat und Bleioxyd.

19. Calciumsulfat. Über die Versuche mit Gips, die ich zur Ermittlung etwaiger durch die verschiedene Korngrösse bedingter Unterschiede in der Löslichkeit und damit in Zusammenhang stehender möglicher Täuschungen mit einigen sorgfältig gereinigten Präparaten ausführte, will ich nur in aller Kürze berichten, da die Frage durch die seitdem erschienenen Mitteilungen von Herrn Hulett und Herrn Kohlrausch ihre Beantwortung gefunden haben dürfte.

I. Gefällter, ziemlich gross kristallinischer Gips. Die Sättigung wurde schon nach 15 Minuten erreicht.

1. 1965 (36′) 2. 1967 (84′) 3. 1967 (20′)[1]

Mittelwert: 1966.10^{-6}; Temperatur 19·96°.

II. Gips von Merck bezogen. Zur Reinigung wurde eine grössere Menge des Präparats zweimal mit mehrern Litern Wasser ausgekocht, die Lösung abfiltriert und der gelöste Gips nach Abkühlen mit Alkohol gefällt. Die Ausscheidung (F) und der unlösliche Rest (R) wurden auf Plattenfiltern gesammelt und getrocknet. Beide Präparate zeigten keinen die Versuchsfehler überschreitenden Unterschied:

1. 1983[2]) (24′) 2. 1973 (20′) 3. 1977 (20′) 4. 1976 (15′) übersättigt

Mittelwert: 1975.10^{-6}; Temperatur 19·94°.

[1]) Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die gesamten Rotationsdauern. Zwischen den einzelnen hier nicht besonders erwähnten Zeiträumen wurde die Zunahme des Leitvermögens kontrolliert.

[2]) Der erste Wert ist bei der Bildung des Mittels nicht herangezogen worden, weil diese Zahl durch eine bei Verwendung von zuviel Bodenkörper entgegentretende abnorme Erscheinung, die sich in einer (mit dem Absetzen des Bodenkörpers zusammenhängenden) Zunahme des Leitvermögens äusserte, entstellt ist. Ausserdem war bei längerm Stehen eine Abnahme zu bemerken, vermutlich infolge Abkühlung

III. Gefällter Gips. Die Proben 1, 2 und 3 wurden durch Fällen einer Lösung von Calciumchlorid, das durch Auflösen von reinem Calciumkarbonat in frisch destillierter Salzsäure und Eindampfen der Lösung bereitet worden war, mit Kaliumsulfat (1 und 2), bezw. mit Schwefelsäure (3) hergestellt, und zwar 1 und 3 bei Zimmertemperatur, 2 bei 60—70°. Alle drei Niederschläge wurden in übereinstimmender Weise auf das sorgfältigste ausgewaschen.

III 2.:	1. 1968 (21′)	2. 1965 (30′)	
III 1.:	1972 (89′)		
III 3.:	1. 1967 (100′)	2. 1967 (35′)	3. 1966 (96′)

Mittelwert: $1967 . 10^{-6}$; Temperatur 19·94°.

IV. Gips aus Neusohl in Ungarn. Das Präparat wurde im Achatmörser zerrieben und darauf längere Zeit mit mehrmals erneuten Portionen Wasser gewaschen. Die feinen Teilchen wurden vor den Löslichkeitsversuchen abgeschlämmt:

1. 1973 (42′) 2. 1969 (68′) 3. 1969 (73′)

Mittelwert: $1970 . 10^{-6}$; Temperatur 19·94°.

Als Mittel aus sämtlichen Versuchen ergibt sich 1969, bezw. nach Abzug des Leitvermögens von Wasser: $1968 . 10^{-6}$ ($F = 0{\cdot}5\,‰$). Aus den Zahlen der Tabelle 10 von Kohlrausch (loc. cit. Seite 231) ergibt sich durch Interpolation für dieselbe Temperatur 1976, und aus den Beobachtungen von Hulett leitet sich der Wert $1972 . 10^{-6}$ ab.

Der Gesamtmittelwert und das Mittel aus den mit den Gipssorten I, III und IV angestellten Versuchen stimmt somit besser mit dem Wert von Herrn Hulett überein; aber die Abweichung von dem Befund des Herrn Kohlrausch beträgt auch nur 0·4 %. — In dem Umstande, dass die Probe II eine etwas feinere Verteilung wie die andern hatte, ist wahrscheinlich der Grund für den damit erzielten höhern Mittelwert zu suchen.

Schliesslich möchte ich noch einige Versuche erwähnen, die ich früher unter weniger günstigen Bedingungen hinsichtlich der Konstanz der Temperatur bei 20·1° gemacht habe. Als Mittel aus zehn Bestimmungen ergab sich der Wert $1991 . 10^{-6}$, bezw. unter Weglassung der ersten vier Werte, die wahrscheinlich mit einem Fehler behaftet sind, $1986 . 10^{-6}$. Die entsprechenden Zahlen von Kohlrausch sind nach Tabelle 10 1986 und nach Hulett $1981 . 10^{-6}$.

---

der Lösung von oben. Der Thermostat enthielt zufällig etwas zu wenig Wasser. Bei den spätern Versuchen wurde dies vermieden.

Silbersalze.

20. Silberchlorid. Zu den Versuchen mit Silberchlorid habe ich zwei Präparate verwendet, von denen das eine (I) durch Fällen mit Salzsäure mit Silbernitrat, das andere (III) durch tropfenweises Vermischen einer Lösung von Silbernitrat mit Kaliumchlorid hergestellt worden war. Die Fällungen wurden vor Licht geschützt im Dunkelzimmer in braunen Bechergläsern aufbewahrt. Das Auswässern konnte monatelang (von Juli bis Dezember) fortgesetzt werden, da die Verwendung erheblich früher geplant gewesen war. Unmittelbar vor den eigentlichen Versuchen wurden die Fällungen in Stöpselflaschen unter sehr häufiger Erneuerung des aufgegossenen Wassers kräftig durchgeschüttelt.

Die Versuche, deren Ergebnisse in Tabelle 1 auf Seite 548 mitgeteilt sind, wurden in der in Abschnitt 15 Absatz 2 beschriebenen Weise ausgeführt. Dass übrigens nicht sehr grosse Veränderungen im Leitvermögen des Wassers innerhalb kürzerer Frist vorkommen, mit andern Worten, dass eine Veränderung des Wassers während der Ausführung einer Serie nicht stattgefunden hat, geht z. B. aus den Serien B und C hervor, ferner aus den Serien G und H.

Wie man sieht, sind dennoch die Abweichungen der einzelnen Versuche untereinander grösser, als man erwarten wird. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass ich in den Versuchen keinerlei Auswahl getroffen habe, da es mir trotz vielfacher Bemühungen nicht gelungen ist, irgend einen massgeblichen Umstand für die Abweichungen und demgemäss einen Anhalt für die verschiedene Bewertung der einzelnen Serien zu gewinnen.

In die Tabelle ist nur ein Versuch nicht aufgenommen worden, da bei diesem versäumt worden war, das Leitvermögen des benutzten Wassers vorher hinreichend genau zu bestimmen.

Den Versuch 17 habe ich bei der Bildung des Mittelwerts nicht berücksichtigt, weil das Wasser durch ein Versehen bei der Auffüllung für den voraufgehenden Aufguss (16) aus dem Heber in die Flasche zurückgeflossen war, so dass Zimmerluft direkt in die ziemlich weit entleerte Vorratsflasche drang, wodurch das Wasser verschlechtert wurde. Dies liess sich auch direkt nachweisen, denn als am nächsten Tage das Leitvermögen des Wassers direkt gemessen wurde, ergab sich $2{\cdot}064.10^{-6}$. Es wäre natürlich nicht statthaft, den ganzen Betrag von dem beobachteten Leitvermögen der Silberchloridlösung abzuziehen, da es auch zur Aufnahme der in Gasform eingedrungenen Verunreinigungen durch das Wasser einer gewissen Zeit bedarf. Da man somit gar keinen Anhalt

Tabelle 1.

Nummer des Versuchs	Serie	Nummer des Aufgusses	Rotationsdauer	Leitvermögen des Wassers	Leitvermögen der Lösung	Differenz 6—5	Temperatur	Datum
1	2	3	4	5	6	7	8	9
				AgCl I.				
1	A	1	25, 19, 13	0·767 ± 0·003	2·148	1·381	19·96	5. Jan.
2	„	2	19, 13	„	2·071	1·304	19·96	5. „
3	„	3	15, 16	„	2·078	1·311	19·96	5. „
4	„	4	19, 13	„	2·152	1·385	19·96	5. „
5	B	1	20, 15	1·329 ± 0·005	2·751	1·427	19·94	7. „
6	„	2	12, 13	„	2·673	1·344	19·96	7. „
7	„	3	14, 11	„	2·656	1·327	19·95	7. „
8	G	1	13	1·471 ± 0·007	2·793	1·322	19·96	2. Febr.
9	„	2	10	„	2·806	1·335	19·96	2. „
10	H	1	10, 5	1·474	2·775	1·301	19·94	3. „
11	„	2	10	1·474	2·797	1·323	19·94	3. „
12	„	3	18, 5	1·474	2·782	1·308	19·94	3. „
13	J	1	14, 3, 3	1·474	2·785	1·311	19·94	4. „
14	„	2	13, 3, 3	1·474	2·800	1·330	19·98	4. „
				Mittel: 1·336; $F = 0·01$; $f = 0·037$				
				AgCl III.				
15	C	1	7, 11	1·303 ± 0·002	2·670	1·367	19·94	10. Jan.
16	„	2	12, 8	„	2·653	1·350	19·94	10. „
17	„	3	9, 9	„	2·709	1·406	19·94	10. „
18	D	1	17, 8	1·249 ± 0·005	2·554	1·305	19·94	12. „
19	„	2	11, 11	„	2·552	1·303	19·94	12. „
20	„	3	11, 5	„	2·538	1·289	19·94	12. „
21	E	1	5, 6, 3	1·120 ± 0·004	2·495	1·375	19·96	28. „
22	„	2	13, 4	„	2·436	1·316	19·94	28. „
23	„	3	13	„	2·424	1·304	19·96	28. „
24	„	4	13	„	2·397	1·277	19·96	28. „
25	F	1	10, 4	1·463 ± 0·002	2·817	1·354	19·94	30. „
26	„	2	14	„	2·805	1·342	19·94	30. „
27	„	3	16	„	2·812	1·349	19·95	30. „
28	„	4	17	„	2·801	1·338	19·95	30. „
29	G	1	5, 5	1·471 ± 0·007	2·797	1·326	19·94	2. Febr.
30	„	2	10	„	2·827	1·356	19·94	2. „
31	„	3	10	0·954 ± 0·005	2·299	1·345	19·94	2. „
32	„	4	10	„	2·267	1·313	19·94	2. „
				Mittel: 1·330; $F = 0·007$; $f = 0·029$				

dafür hat, in welchem Umfange die Verschlechterung des Wassers in Betracht zu ziehen ist, habe ich den Versuch ausgeschlossen.

Es liegt natürlich nahe, die Abweichungen mit den in Abschnitt 10 erörterten Einflüssen, im besondern vielleicht mit einer zunehmenden Abnahme der kleinsten Partikel des Bodenkörpers in Zusammenhang zu bringen, wie das z. B. in der Serie B der Fall gewesen sein könnte. Dieser Umstand tritt jedoch in andern Reihen zurück, oder er wird durch andere Erscheinungen überdeckt.

Dass die Sättigung wirklich erreicht wurde, wird am deutlichsten durch die Angabe des Verlaufs der Sättigung bei einem beliebig herausgegriffenen Versuche belegt. So betrug z. B. bei Versuch 7 das Leitvermögen, nachdem 14 Minuten rotiert worden war, 2·662; nach weitern 11 Minuten 2·659[1]).

Eine weitere Fehlerquelle, die in Betracht kommen könnte, ist die Beeinflussung des Leitvermögens und der Löslichkeit durch die Verunreinigungen des Wassers. Indessen ist auch in dieser Hinsicht in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Herrn Kohlrausch (Seite 216) kein bestimmter Einfluss zu erkennen. Die Versuche 29 und 30, bezw. 31 und 32, die speziell zu diesem Behufe mit demselben Bodenkörper angestellt wurden, ergaben als Mittelwerte 1·341, bezw. 1·328. Die Unterschiede zwischen den beiden Mittelwerten sind kleiner wie die Abweichungen zwischen den einzelnen Versuchen, aus denen der Mittelwert gebildet wird.

Ein grosser Einfluss auf die Versuchsergebnisse ist natürlich von dem Zutritt, bezw. von der Fernhaltung von Licht zu erwarten. Ich habe aus diesem Grunde von vornherein Massnahmen getroffen, um das Licht möglichst gut fernzuhalten. Der Thermostat wurde in dieser Absicht mit einer Lage von dichtem schwarzem Stoff bedeckt, und das Zimmer wurde (die Versuche wurden fast ausschliesslich nach Eintritt vollkommener Dunkelheit gemacht) in dürftigster Weise durch eine Kerze erleuchtet. Die mangelhafte Beleuchtung erschwerte natürlich die Ablesung. Das Gefäss wurde nur zur Vorbereitung eines neuen Versuchs aus dem bedeckten Thermostaten genommen, und die Beleuch-

[1]) Der Unterschied zwischen den beiden Beobachtungen, der in den meisten Fällen übrigens kleiner ist, hat das entgegengesetzte Vorzeichen, als man erwarten sollte, wenn noch Salz aufgenommen worden wäre. Es ist nicht unmöglich, dass die geringe Abnahme des Leitvermögens auf einer Aufnahme von gelöstem Salz durch das Platin beruht; möglicherweise ist sie aber gar nicht real, sondern beruht auf ungenauer Ablesung infolge mangelhafter Beleuchtung (siehe unten). Der in der Tabelle angegebene, noch etwas niedrigere Endwert ist mit sechs Widerständen bestimmt worden.

tung während der Füllung des Gefässes geschah durch die in einiger Entfernung aufgestellte Kerze.

Ich habe mich natürlich auch davon überzeugt, dass diese Massnahmen den erwarteten Erfolg hatten, indem ich auch bei absichtlichem Zutritt von Licht arbeitete. Die entsprechenden Versuche bilden die Serie H. Die ersten Versuche (10) wurden im Dunkelzimmer vorgenommen, die Sättigung (am Tage) in dem mit dem Tuche bedeckten Thermostaten. Bei der Vorbereitung des zweiten Aufgusses (11) wurde das Silberchlorid mehrere Minuten dem Tageslichte ausgesetzt, wodurch es deutlich verändert wurde. Dass die kurze absichtliche Belichtung indessen keinen grossen Einfluss gehabt hatte, ergibt sich daraus, dass das beobachtete Leitvermögen noch ganz innerhalb der bei peinlicher Einhaltung der Vorsichtsmassregeln beobachteten Abweichungen war. Das verschlossene Gefäss wurde dann mit der gesättigten Lösung ungefähr 70 Minuten lang an das Fenster gestellt und nach kurzem Durchmischen des Inhalts in das Bad zurückgebracht. Nach Ausgleich der Temperatur ergab sich das Leitvermögen zu 3·636, das sich beim Rotieren nur innerhalb enger Grenzen änderte, dann aber bei längerm Stehen im bedeckten Thermostaten konstant blieb. Die Zunahme des Leitvermögens erklärt sich natürlich sehr einfach durch die Bildung von $H^{\cdot}$ und Cl' infolge der Hydrolyse des Chlors, das bei der Belichtung entsteht.

Schliesslich habe ich noch eine Bestimmung (12) mit dem stark gefärbten Bodenkörper, der vorher aber zweimal abgespült wurde, gemacht. Als die gesättigte Lösung 15 Minuten lang bei Dämmerlicht am Fenster gestanden hatte, war keine Änderung des Leitvermögens zu beobachten. Dann liess ich das Gefäss noch 11 Minuten lang im Thermostaten rotieren, wobei direkt darüber eine Gasflemme mit Glühstrumpf brannte. Die dabei beobachtete Zunahme des Leitvermögens betrug nur 0·003.

Ebenso habe ich mich davon überzeugt, dass die Menge des Bodenkörpers keinen Einfluss auf das Resultat hat, indem ich eine Reihe (*J*) anstellte, bei welcher die Menge des Bodenkörpers viel kleiner als sonst bemessen wurde. Der erste Aufguss (13) ergab 1·311, der zweite (14) 1·330.

Dass bei längerm Stehen einer gesättigten Lösung eine merkliche Abnahme des Leitvermögens stattfindet, habe ich noch besonders konstatiert. Als das Gefäss bei Versuch (13) von $6^1/_2$—$11^1/_4$ Uhr im Thermostaten belassen wurde, ging das Leitvermögen auf 1·295 zurück und stieg nach zweimaligem Umrühren auf 1·301, nach kurzem Rotieren (eine Minute lang) wieder auf 1·315.

Der Mittelwert, der sich aus allen Versuchen mit *AgCl* ergibt, ist 1·336 mit dem mittlern Fehler der Einzelbestimmung $\pm$ 0·035 und des Resultats $\pm$ 0·010, während die Versuche mit *AgCl* III auf den Mittelwert 1·330 (mit $F = 0{\cdot}007$ und $f = 0{\cdot}028$) führen. Nimmt man den niedrigern von beiden Werten als schliessliches Resultat an, so erscheint es mit Rücksicht darauf, dass die besonders gut gelungenen Serien *D* und *F* auf den Wert 1·299 $\pm$ 0·005, bezw. 1·346 $\pm$ 0·004 führen, berechtigt, die Unsicherheit des Wertes nicht grösser als zu 2 % anzunehmen.

Aus den Messungen von Herrn Kohlrausch leitet sich für dieselbe Temperatur durch Interpolation 1·48, aus den Angaben auf Seite 216 1·58 ab. Allerdings trifft die hierbei gemachte Annahme, dass sich das Leitvermögen gesättigter Lösungen linear mit der Temperatur ändert, nicht genau zu, so dass die Zahlen nur Annäherungswerte bedeuten. Immerhin ist der Unterschied gegen meinen Befund sicher grösser als die Versuchsfehler (vergl. Abschnitt 21).

21. Silberbromid. Zu diesen Versuchen verwendete ich zwei Präparate, das eine (I) war durch Fällen von Silbernitrat mit Kaliumbromid hergestellt worden; für das andere wurde statt dessen Bromwasserstoff verwendet, der für diesen Zweck nach der Methode von Stas aus Silberbromid durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff bereitet worden war. Die Fällung wurde in beiden Fällen bei rotem Licht im Dunkelzimmer vorgenommen, und das Auswaschen wurde zunächst so lange mit Leitfähigkeitswasser fortgesetzt, bis sich eine Suspension bildete, die zur Klärung mehrere Tage beansprucht haben würde. Um diesen Übelstand, der das Auswaschen ausserordentlich erschwert haben würde, zu beseitigen, wendete ich das von Stas[1]) angegebene Verfahren an, in die auf höhere Temperatur gebrachte Suspension kürzere oder längere Zeit Wasserdampf einzuleiten. Die Wirkung ist eine ganz überraschende; denn das Silberbromid konnte meistens ohne erneute Anwendung dieses Kunstgriffs durch Schütteln mit Leitfähigkeitswasser von löslichen Verunreinigungen befreit werden.

Die Bestimmungen wurden hierbei in der von Kohlrausch und Dolezalek (loc. cit. S. 218) angegebenen Weise ausgeführt. Infolge des hohen spezifischen Gewichtes ist es hierbei — im Gegensatz zu dem Verhalten anderer Salze — wie ich mich überzeugt habe, leicht möglich, das Lösungswasser so aufzuschichten, dass eine kaum merkliche Durchmischung mit dem Bodenkörper eintritt. Es ist also möglich, zunächst

---

[1]) Oeuvres complets **1**, 585.

die Leitfähigkeit des Wassers allein und dann, ohne den Inhalt des Gefässes der Luft auszusetzen, die mit der Auflösung verbundene Zunahme zu bestimmen.

Das Gefäss wurde nach dem Beschicken mit Wasser, wobei zur Fernhaltung von Licht die im vorigen Abschnitt erwähnten Massnahmen getroffen wurden, in den Thermostaten gebracht; nach Ausgleich der Temperatur wurde das Leitvermögen bestimmt, und darauf wurde das Gefäss verschlossen und rotiert. Von Zeit zu Zeit wurde der Zuwachs des Leitvermögens ermittelt.

Um eine Vorstellung von dem Verlauf der Auflösung zu geben, führe ich den folgenden, beliebig herausgegriffenen Versuch (7) näher an.

		Zunahme
Das Leitvermögen des Wassers betrug vor dem Rotieren	1·105	
der Lösung nach 5′ langem Rotieren	1·168	0·063
„ „ „ + 5′ „ „	1·171	0·066
„ „ „ + 5′ „ „	1·172	0·067
Gemessener Endwert[1])	1·170	0·065

Bei aufeinanderfolgenden Aufgüssen habe ich die Lösung vom voraufgehenden Versuche abgegossen und nicht abgehebert, wie es Herr Kohlrausch tut.

Es gelingt auch auf diese Weise, Lösung und Bodenkörper praktisch vollkommen zu trennen, wie das die Serien A, B und F ganz deutlich erkennen lassen. Würde das Wasser bei den späteren Aufgüssen durch die am Silberbromid noch haftende, bezw. unvollkommen abgegossene Lösung verschlechtert, dann wäre zu erwarten, dass das anfängliche Leitvermögen, das gleich dem des Wassers gesetzt wird, bei den späteren Versuchen grösser ist als bei dem ersten Versuche. Wie man sieht, ist das Gegenteil der Fall, und damit ist gezeigt, dass die Korrektion dafür (Kohlrausch, loc. cit. Seite 219) unter den gewählten Versuchsumständen vernachlässigt werden kann. Dies wird verständlich, wenn man beachtet, dass mein Gefäss grösser war (Abschnitt 8).

Dass das Leitvermögen der einzelnen Füllungen bei einigen Serien grössere Unterschiede zeigt, als sie z. B. mit Wasser allein erzielt werden (vergl. Abschnitt 17) wird begreiflich, wenn man beachtet, dass das Wasser bei diesen Versuchen in dünnem Strahl (langsam!) aufgegossen wird, um der Vermischung der einzelnen Schichten, von denen die untersten Schichten sicher nicht ganz frei von gelöstem Silberbromid sind, möglichst vorzubeugen, während das Wasser zum Zwecke der

[1]) Der Verlauf der Sättigung wurde nur mit zwei Widerständen beobachtet, der Endwert und das Leitvermögen des Wassers mit sechs, und zwar wurde für jeden Widerstand die Einstellung zweimal gemacht.

Untersuchung auf sein Leitvermögen möglichst rasch eingefüllt wird, damit es mit Luft so wenig wie möglich in Berührung kommt.

Tabelle 2.

Nummer des Versuchs	Serie	Nummer des Aufgusses	Rotations-dauer	Leitver-mögen vor der Rotation	Leit-vermögen Endwert	Zunahme	Datum
			Silberbromid I (Temperatur 19·96°).				
1	A	2	5, 5, 5, 2	0·972	1·004	0·072	21. Jan.
2	„	3	5, 4, 5, 0	0·954	1·023	0·069	„
3	„	4	10, 4	0·933	1·000	0·067	„
4	„	5	11, 4	0·926	1·992	0·066	„
					Mittel	0·068	
5	B	1	6, 6	1·096	1·172	0·076	24. Jan.
6	„	2	5, 10	1·105	1·174	0·069	„
7	„	3	5, 5, 5	1·104	1·170	0·065	„
8	„	4	5, 5, 5	1·117	1·184	0·067	„
					Mittel	0·069	
9	C	1		0·778	0·844	0·066	10. Febr.
10	D	1	10, 3	0·963	1·040	0·077	13. Febr.
11	„	2	10, 2	0·939	0·999	0·060	„
12	„	3	10, 2, 2	0·955	1·011	0·056	„
13	„	4	12, 2	0·925	0·977	0·052	„
					Mittel	0·061	
		Mittel aus allen 13 Versuchen:	0·066,	$F = 0·0016$,	$f = 0·006$		
		Mittel aus 9 und 11—13:	0·059,	$F = 0·003$,	$f = 0·0052$		
			Silberbromid II (Temperatur 19·96°).				
14	E	1	10, 3	1·483	1·547	0·064	5. Febr.
15	„	2	10, 3	1·522	1·575	0·053	„
16	„	3	10, 3	1·520	1·574	0·054	„
17	„	4	12	1·519	1·576	0·057	„
18	„	5	10, 5	1·542 [1]	1·598	0·056	„
					Mittel	0·057	
19	F	1	10, 2	1·004	1·073	0·069	7. Febr.
20	„	2	10, 2	1·003	1·057	0·054	„
21	„	3	10, 2, 2	0·995	1·049	0·054	„
					Mittel	0·059	
22	G	1	10, 2	0·748	0·812	0·064	9. Febr.
23	„	2	10, 2	0·774	0·824	0·050	„
24	„	3	10, 2, 2, 2	0·759	0·814	0·055	„
					Mittel	0·056	
		Mittel aus allen Versuchen:	0·057,	$F = 0·0017$,	$f = 0·0056$.		

[1]) Diese merkliche Verschlechterung des Wassers steht offenbar damit in Zusammenhang, dass bei Vorbereitung des vierten Aufgusses das Wasser aus dem Heber in den Kolben zurückgestiegen war. Dies wurde noch besonders bestätigt; denn eine Messung des Leitvermögens des Restes am nächsten Morgen ergab 1·706 gegen 1·472 in der vorhergehenden Nacht.

Die Tabelle, die sämtliche Versuche enthält, die ich mit Silberbromid ausgeführt habe, lässt erkennen, dass die im Januar angestellten Versuche (*AgBr* I, Serien *A* und *B*) etwas höhere Mittelwerte ergaben als die mit *AgBr* II (*E*), die einige Tage später gemacht wurden. Ich führte diesen Umstand auf die Erlangung grösserer Übung zurück, da gerade diese Serie überraschend gute Übereinstimmung zeigt ($F = 0.002$, $f = 0.0044$). Nachdem ich zur Sicherheit noch die Serien *F* und *G* ausgeführt hatte, wobei sich in sehr guter Übereinstimmung die Mittelwerte 0·059, bezw. 0·056 ergaben, wiederholte ich die Versuche mit *AgBr* I (Serie *C* und *D*). Hierbei wurden nun sicher niedrigere Werte als früher erhalten, so dass es berechtigt erscheint, die beiden Präparate hinsichtlich ihres Verteilungszustandes und ihrer Reinheit als praktisch identisch anzusehen und die für *AgBr* I gefundenen Unterschiede wenigstens teilweise auf methodische Fehler[1]) zurückzuführen.

Schliesst man den Wert des Versuchs 10 aus (s. w. u.), der der höchste ist, der überhaupt beobachtet wurde, so ergibt sich als Mittelwert aus den spätern Versuchen mit *AgBr* I: 9 und 11—13 der Wert: 0·059 ($F = 0.003$, $f = 0.0052$), welches mit dem Gesamtmittel aus allen Versuchen mit *AgBr* II: 0·057 ($F = 0.0017$, $f = 0.0055$) sehr nahe übereinstimmt.

Herr Kohlrausch findet für 21·2° als Gesamtmittel 0·075. Nimmt man mit Herrn Kohlrausch an, dass das Leitvermögen einer gesättigten Lösung für eine Temperaturänderung um 1° sich um 4 % ändert[2]), so folgt daraus für 20° 0·072, ein Wert, welcher sich nur um die Grösse der Versuchsfehler von den bei den Serien *A* und *B* erhaltenen Mittelwerten: 0·068 und 0·069 unterscheidet. Dieser Umstand erscheint mir der beste Beweis für die Zuverlässigkeit meiner Zahlen und für die Brauchbarkeit des Verfahrens zur Bestimmung des Leitvermögens der gesättigten Lösung auch für so wenig lösliche Stoffe wie Silberbromid zu sein.

Endlich möchte ich noch kurz auf den Umstand zu sprechen kommen, dass die Werte für den ersten Aufguss durchgängig höher ausgefallen sind. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass beim Einfüllen des Bodenkörpers geringe Verunreinigungen in das Gefäss gelangt sind, die durch Abspülen vor den Versuchen nicht entfernt wurden, sondern erst bei längerm Rotieren mit Wasser. Wegen der

---

[1]) Es sei bei dieser Gelegenheit jedoch betont, dass während der ganzen Zeit das Ausschütteln mit Wasser wenigstens einige Male täglich fortgesetzt wurde, so dass es möglich ist, dass anhaftende Verunreinigungen entfernt wurden.

[2]) F. Kohlrausch, Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. zu Berlin **41**, 1021.

Ungewissheit dieser Annahmen habe ich bei der Bildung der Mittelwerte auch diese Versuche mit einbegriffen, ausgenommen den der Serie *D*, bei welchem der erste Aufguss einen ganz auffällig höhern Wert ergeben hat. Lässt man die für die ersten Aufgüsse bei den Versuchen mit *AgBr* II erhaltenen Werte weg, so ergibt sich als Resultat aus acht Versuchen: 0·054 mit $F = 0{\cdot}0008$ und $f = 0{\cdot}002$. Der Unterschied zwischen den Werten von Herrn Kohlrausch und den spätern von mir hängt wahrscheinlich mit einer verschiedenen Beschaffenheit des festen Silberbromids zusammen, das sich schon beim Aufbewahren im Dunkeln in auffälliger Weise verändert. Durch das Einleiten von Wasserdampf ist die Veränderung offenbar noch befördert worden.

Es ist nicht unmöglich, dass auch beim Silberchlorid der im vorigen Abschnitt erwähnte Unterschied zwischen den Resultaten von Kohlrausch und mir auf eine Zustandsänderung zurückzuführen ist, und es ist meine Absicht, gelegentlich die diesbezüglichen Angaben von Stas[1]), dass es sechs verschiedene Modifikationen[2]) des Silberbromids gibt, die sich durch ihre Löslichkeit wesentlich unterscheiden, und vier vom Silberchlorid, auf ihre Richtigkeit zu prüfen[3]).

---

[1]) Compt. rend. **73**, 998 (1871); Ann. Chim. Phys. (5) **3**, 168. 289 (1874); (4) 25, 22 (1872).

[2]) Mit Bezug auf diese Frage kann man wohl ziemlich sicher voraussagen, dass es sich nicht um verschiedene Modifikationen mit sprungweisen Unterschieden in den Eigenschaften, sondern um Verteilungszustände mit allen möglichen Mittelwerten der Eigenschaften zwischen bestimmten Grenzen handelt. Es wäre daher auch wohl sachgemäss, von verschiedenen Zuständen anstatt von Modifikationen zu reden.

[3]) Der (loc. cit. Seite 215 geäusserten) Ansicht von Herrn Kohlrausch, dass verschiedene Arten von *AgCl* mit verschiedener Löslichkeit nicht existieren, möchte ich nach dem Studium der Abhandlungen von Stas doch nicht ohne weiteres beipflichten, wenn auch die Abhandlungen Angaben enthalten, die man heute anzweifeln würde. Ich möchte, um das zu begründen, nur die Angabe (loc. cit. Seite 1001) erwähnen, dass die Löslichkeit des käsigen *AgCl*, welches in reinem Wasser leichter löslich ist wie das pulverförmige, durch Salpetersäure nicht erhöht werden soll, wohl aber die des pulverförmigen (infolge der Umsetzung mit Salpetersäure unter Bildung von Salzsäure) das bei Temperaturen unterhalb 15° sogar als unlöslich betrachtet wird, während wiederum beim körnigen die Wirkung der Salpetersäure schwächer sein soll. Es ergibt sich einfach aus dem Massenwirkungsgesetz, dass die auf der Bildung der beiden andern aus den vorhandenen Ionen: $Ag^{\cdot}$, Cl', $H^{\cdot}$, NO_3' ebenfalls kombinierbaren undissociierten Verbindungen: $AgNO_3$, HCl beruhende Umsetzung erst recht eintreten wird, wenn die Konzentration der Ionen Cl' und $Ag^{\cdot}$ grösser ist, d. h. beim leichter löslichen käsigen Silberchlorid. Diese den wirklichen Verhältnissen ziemlich sicher nicht entsprechende Angabe ist jedenfalls darauf zurückzuführen, dass eine mit dem erwähnten Vorgang in Zusammenhang stehende

22. Silberjodid. Mit diesem Stoff habe ich nur einige Versuche gemacht, deren Ergebnisse ich hier nur andeuten will, da ich nach den seitherigen Erfahrungen erkannt habe, dass die damalige Ausführung wegen ungenügender Beachtung massgebender Umstände, im besondern wegen unzureichenden Auswässerns der Elektroden — ich hatte am vorhergehenden Tage erst Versuche mit Silberrhodanid gemacht — unmöglich zu richtigen Ergebnissen führen konnte. Ich fand, dass das Leitvermögen des Wassers:

beim 1. Versuch	nach	13′	langem Rotieren	um 0·9 %
„ 2. „	„	5 + 5′	„	„ 0·9 %
„ 3. „	„	2 + 5′	„	„ 0·7 %

zugenommen hatte. Diese Zunahme übertrifft die nach Kohlrausch und Dolezalek auf die Auflösung von Silberjodid zurückführbare um das Vierfache, ist aber ohne Zweifel grösstenteils auf die Abgabe von leitendem Material durch die Elektroden zurückzuführen; denn nach genügendem Auswässern habe ich nach Abschnitt 15 bei reinem Wasser durch Rotieren keine annähernd so grosse Zunahme beobachtet.

Da indessen durch Herrn Kohlrausch der Nachweis erbracht ist, dass sich die durch Leitfähigkeitsmessung und Potentialmessung erhaltenen Löslichkeitswerte in genügender Übereinstimmung befinden, habe ich die Versuche nicht wieder aufgenommen.

23. Silberrhodanid. Von diesem Salz stellte ich zwei Präparate in ganz übereinstimmender Weise nur mit dem Unterschiede her, dass das eine (I) im Dunkelzimmer bei rotem Licht, das andere (II) dagegen bei Tageslicht gefällt wurde. Da jedoch im letztern Falle nach einigen Stunden eine schwache aber deutlich wahrnehmbare Verfärbung eingetreten war, wurde der Niederschlag in ein braunes Glas umgegossen und im Dunkelzimmer aufbewahrt. Beide Präparate wurden dann wenigstens für den Anfang in ganz übereinstimmender Weise ausgewaschen. Da das Silberrhodanid ein viel geringeres spezifisches Gewicht

---

Löslichkeitsvermehrung nach der von Stas benutzten Methode wohl nicht sicher erkannt werden konnte.

Jedenfalls geht aber aus den Versuchen (loc. cit. Seite 57) ganz unzweideutig hervor, dass es verschiedene Zustände mit verschiedener Löslichkeit gibt; denn eine in der Kälte mit flockigem oder pulverigem Silberchlorid gesättigte Lösung trübt sich schon nach kurzer Zeit (2 Stunden) und scheidet so lange *AgCl* aus, bis nur noch so wenig gelöst ist, dass die überstehende Flüssigkeit mit Silbernitrat und Salzsäure keine Trübung mehr gibt, wenn sie mit dem Bodenkörper in Berührung gelassen wird, während sie unbeschränkt (6 Wochen) klar bleibt und die Reaktion mit den genannten Stoffen unverändert zeigt, wenn das feste Chlorsilber vorher entfernt worden ist.

besitzt wie das Silberbromid, so war die Anwendung des dort benutzten Verfahrens ausgeschlossen, und es musste wie beim Silberchlorid verfahren werden. Etwaige Veränderungen des Wassers wären erst am folgenden Tage hervorgetreten. Nach keiner Serie habe ich nun wenigstens eine Verschlechterung bemerkt, sondern immer eine kleine Verbesserung (2—3%), die sich in einfacher Weise nach Abschnitt 13 erklärt. Würde diese Veränderung sich nicht allmählich einstellen, sondern plötzlich, so wäre zu erwarten, dass ein Wert einen die üblichen Versuchsfehler übersteigenden Unterschied, und zwar eine Abnahme gegenüber dem vorhergehenden zeigt, und dass sich die darauffolgenden — falls nicht von neuem eine Veränderung eintritt — um diesen gruppieren. Die erhaltenen Resultate sind die folgenden:

Tabelle 3.

Silberrhodanid I.

Serie A: Temperatur 19·96°, Leitvermögen des Wassers 1·078 ± 0·003.

Nr.	1	2	3	4
Rotationsdauer	12′	12′	13′	13′
Endleitvermögen	1·187	1·173	1·174	1·176
Zunahme	0·109	0·095	0·096	0·098

Mittelwert: 0·099; $F = 0·003$; $f = 0·0065$.

Serie B: Temperatur 19·96°, Leitvermögen des Wassers 1·044 ± 0·003.

Nr.	1	2	3	4
Rotationsdauer	10′	13′	13′	17′
Endleitvermögen	1·142	1·142	1·139	1·138
Zunahme	0·098	0·098	0·095	0·094

Mittelwert: 0·096; $F = 0·001$; $f = 0·002$.

Serie C: Temperatur 19·96°, Leitvermögen des Wassers 0·992 ± 0·003.

Nr.	1	2	3
Rotationsdauer	14′	10′	16′
Endleitvermögen	1·084	1·106	1·098
Zunahme	0·092	0·114	0·106

Mittelwert: 0·101; $F = 0·007$; $f = 0·012$.

Silberrhodanid II.

Serie D: Temperatur 19·96°, Leitvermögen des Wassers 0·963 ± 0·004.

Nr.	1	2	3	4
Rotationsdauer	9′	16′	12′	14′
Endleitvermögen	1·073	1·094	1·092	1·095
Zunahme	0·110	0·131	0·129	0·132

Mittelwert: 0·126; $F = 0·005$; $f = 0·010$.

Die Abweichung des Mittelwertes des Silberrhodanids II (0·126) vom Gesamtmittelwert für Silberrhodanid I (0·096) lässt sich, da auch in diesem Falle am folgenden Tage eine Verbesserung des Wassers zu

konstatieren war, jedenfalls nicht in der eben erwähnten Weise erklären, sondern man wird annehmen dürfen, dass der Bodenkörper eine etwas andere Beschaffenheit hatte.

Mit Rücksicht auf die gute Übereinstimmung, die ich bei den ersten Serien erzielt habe, habe ich von einer weitern Verfolgung der Frage abgesehen. Der niedrigste erhaltene Wert für das Leitvermögen einer bei 19·96° an Silberrhodanid gesättigten Lösung ist somit: $0{\cdot}096 \, . \, 10^{-6}$.

Es bedarf für die Beurteilung der erzielten Übereinstimmung kaum der Erwähnung, dass derartige Bestimmungen mit einem so schwer löslichen Stoff wie Silberrhodanid mit ziemlich grosser Unsicherheit behaftet sind, da ausser den variablen Verunreinigungen beim Einfüllen aus der Vorratsflasche noch mögliche Veränderungen des Vorrats selbst in Betracht zu ziehen sind.

24. Silbercyanid. Die beiden Salze, auf die sich die folgenden Bestimmungen beziehen, wurden mir von Herrn Prof. Wagner, der über ihre mutmassliche Konstitution und Bereitungsweise schon vor einiger Zeit[1]) berichtet hat, zur Verfügung gestellt. Beide Salze wurden zunächst zur Auswässerung an mehrern Tagen häufig mit Wasser unter mehrmaliger Erneuerung geschüttelt. Da sich auch hierbei, nachdem bereits wiederholt ausgewaschen worden war, Suspensionen bildeten (was offenbar schon auf eine weitgehende Entfernung löslicher Salze hindeutet), so wurde in die Flasche mit Silbercyanid (II) ein bis zwei Tage vor Ausführung der Versuche zur Beförderung der Abscheidung 10 Minuten lang Wasserdampf eingeleitet.

Die Versuche wurden, da sich keinerlei Einfluss erkennen liess, bei Zutritt von Licht gemacht.

I. Versuche mit Silbersilbercyanid. Da dieses Salz grössere Klumpen bildete, wurde versucht, die Bestimmungen ebenso auszuführen wie beim Silberbromid. Dass das Aufgiessen von Wasser in der Tat so ausgeführt werden kann, dass das zwischen den Elektroden stehende Wasser als praktisch frei von Salz angesehen werden darf, geht deutlich aus den Versuchen 2 und 3 hervor.

Das benutzte Wasser hatte das Leitvermögen $0{\cdot}869 \pm 0{\cdot}003$. Nachdem eine ausreichende Menge Bodenkörper in das Gefäss C gebracht worden war, wurde bei drei Aufgüssen die Zunahme des Leitvermögens bestimmt.

---

[1]) Ber. d. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte, 1902.

Tabelle 4.

Nr.	1	2	3
Rotationsdauer	22′	20′	26′
Leitvermögen vor der Rotation	0·924	0·871	0·872
Leitvermögen nach der Rotation	1·067	1·036	1·020
Zunahme	0·144	0·165	0·148

Mittelwert: 0·152; $F = 0·007$.

Um eine Gewähr für die Sättigung zu geben, führe ich die beim dritten Versuch nach verschiedenen Rotationsdauern beobachteten Leitvermögen noch im einzelnen an.

	Vor dem Rotieren	Nach 16′	Nach + 5′	Nach + 5′	Endwert
Leitvermögen	0·872	1·010	1·020	1·020	1·020

Mit Rücksicht darauf, dass beim zweiten und dritten Versuch der anfängliche (Wasser-) Wert des Leitvermögens sich nur um die Beobachtungsfehler, bezw. um wenig mehr von dem im voraus bestimmten Wert unterscheidet, wodurch also diese beiden Bestimmungen ein besonderes Gewicht verdienen, und da sich auch das Ergebnis des ersten Versuchs trotz des wesentlich höhern Wasserwerts ziemlich gut anschliesst, habe ich mich für diesen Stoff mit der einen Serie begnügt.

Will man etwa den Versuchen 2 und 3 aus dem eben erwähnten Grunde das doppelte Gewicht beilegen, so ergibt sich für das Leitvermögen der bei 19·96° gesättigten Lösung der Wert $0·154 . 10^{-6}$.

II. Versuche mit Silbercyanid. Die Beschaffenheit dieses Salzes verbot die Anwendung des obigen Verfahrens, daher mussten die Bestimmungen in der u. a. beim Silberrhodanid beschriebenen Weise ausgeführt werden.

Serie A: Das benutzte Wasser hatte das Leitvermögen 0·847 ± 0·002. Der erste Aufguss, den ich nach Einbringen des Silbercyanids ausführte, konnte nicht zu Ende gebracht werden, der zweite ergab nach einer gesamten Rotationsdauer von 30′: 1·035, also eine Zunahme durch die Auflösung von: 0·188.

Tabelle 5.

Serie B: Temperatur 19·96°, Leitvermögen des Wassers 0·805 ± 0·002.

Nr.	1	2	3
Rotationsdauer	27′	22′	31′
Zunahme	0·206	0·213	0·170

Dass Sättigung eingetreten war, konnte namentlich bei den Versuchen der Serie B mit aller Schärfe erkannt werden.

Zu dem dritten Versuch ist zu bemerken, dass für das Leitvermögen des Wassers ein anderer Wert, nämlich 0·779, zugrunde gelegt

worden ist, welcher unmittelbar nach Beendigung des dritten Versuchs und 90′ nachdem das Wasser für diesen Versuch in das Sättigungsgefäss eingefüllt worden war, bei einer neuen Füllung mit Wasser beobachtet wurde. Es ist allerdings nicht ganz sicher, dass sich diese Veränderung des Wassers nur auf diesen Versuch erstreckt hat, aber es ist ziemlich wahrscheinlich, da zwischen dem Einfüllen des Wassers für den zweiten und dritten Versuch fünf Stunden lagen, und der Vorrat im Kolben schon ziemlich weit erschöpft war[1]).

Lässt man die Annahme gelten, dass für die beiden ersten Versuche der Serie B das Leitvermögen des Wassers zu 0·805 und für den dritten Versuch zu 0·779 angenommen werden darf, und legt man dem letzten Versuch dasselbe Gewicht bei wie den andern, so ergibt sich als Mittelwert: $0{\cdot}194 \,.\, 10^{-6}$, $F = 0{\cdot}010$. Lässt man den letzten Versuch der Serie ganz weg, so beträgt der Mittelwert 0·202.

In jedem Falle ergibt sich also für die beiden Salze, die mir zur Verfügung standen, ein Unterschied im Leitvermögen der gesättigten Lösung, der grösser ist als die Summe der mittlern Fehler der Resultate.

25. Silberbromat. Das Präparat wurde aus Silbernitrat und Kaliumbromat in der Kälte gefällt, zum Teil (I) in einer weissen Flasche bei Zutritt von Licht, zum andern Teil (II) im Dunkelzimmer in einer braunen Flasche aufbewahrt und mit Leitfähigkeitswasser ausgewässert. Entsprechend geschah auch die Einfüllung von II in das Sättigungsgefäss im Dunkelzimmer und bei der Sättigung wurde direktes Licht in der früher angegebenen Weise ferngehalten; im übrigen ist nur zu bemerken, dass zum Sättigen das Gefäss *D* benutzt wurde. Die Serie A wurde mit dem Präparat (I), B mit Präparat (II) ausgeführt.

Tabelle 6.

Serie A: Leitvermögen des Wassers 0·93, Temperatur 19·94°.

1. 665·0 (26′)	2. 663·8 (8′)	3. 663·8 (11′)

Mittelwert: 664·2; $F = 0{\cdot}4$.

Serie B: Leitvermögen des Wassers 0·93, Temperatur 19·94°.

1. 664·2 (8′)	2. 663·5 (10′)	3. 663·3

Mittelwert: 663·7; $F = 0{\cdot}3$.

Gesamtmittel: 663·9.

26. Silberjodat. Das Salz wurde in der Kälte aus Silbernitrat und Kaliumjodat hergestellt, zum Teil (I) bei Tageslicht aufbewahrt und aus-

[1]) Eine weitere Messung des Wassers ergab den Wert 0·762. Mit Bezug auf den Wasserwert ist zu bemerken, dass die Ermittlung der Veränderung in diesem Falle nicht ganz sicher gestellt ist; in andern Fällen sind aber ziemlich häufig Beobachtungen ähnlicher Art gemacht worden.

gewaschen, zum andern (II) im Dunkelzimmer. Das Auswässern ist bei diesem Salz besonders zeitraubend, da dasselbe die unangenehme Eigenschaft hat, sich nur sehr langsam abzusetzen, und da sich das überstehende Wasser nur bis auf einen grössern Rest abgiessen lässt. Um damit etwas rascher zum Ziele zu kommen, habe ich einen Teil auf einem Filter ausgewaschen. Für die Ausführung gilt dasselbe wie das im vorigen Abschnitt Gesagte; es wurde bei Zutritt von Licht gearbeitet.

Tabelle 7.

Serie A: Leitvermögen des Wassers 0·770, Temperatur 19·96°.

1. 14·14 (36′) 2. 14·11 (67′) 3. 14·09 (69′)

Mittelwert: 14·14; $F = 0·015$.

Serie B: Leitvermögen des Wassers 1·06, Temperatur 19·94°.

1. 14·15 (34′) 2. 14·12 (43′) 3. 14·11 (37′)

Mittelwert: 14·13; $F = 0·01$.

Serie C: Leitvermögen des Wassers 1·32, Temperatur 19·95.

1. 14·36 (26′) 2. 14·36 (92′) 3. 14·38 (36′)

Mittelwert: 14·36; $F = 0·01$.

Serie D: Leitvermögen des Wassers für 1.: 1·302, für 2. und 3.: 1·27, Temperatur 19·94°.

1. 14·72 (51′) 2. 14·31 (42′) 3. 14·29 (35′)

Mittelwert aus 2 und 3: 14·30; $F = 0·01$.

Serie E: Leitvermögen des Wassers 1·18, Temperatur 19·94°.

1. 14·06 (15′) 2. 13·91 (5′) 3. 13·88 (87′)

4. 14·02 (7′) 5. 14·00 (10′)

Mittelwert 13·97; $F = 0·04$.

Die Serien A und B wurden mit dem Präparat I, C und D mit II ausgeführt, E wiederum mit II, aber etwa sieben Wochen später, nachdem das Auswässern noch fortgesetzt worden war. Der Unterschied von 1·5 %, der sich somit für die beiden Präparate zu Anfang ergibt, ist wahrscheinlich auf einen verschiedenen Grad der Beseitigung löslicher Verunreinigungen zurückzuführen. Die Mittelwerte, die sich dann für die beiden Präparate ergeben: 14·12, bezw. 13·97 wird man als genügend übereinstimmend ansehen dürfen, wenn man erwägt, dass der Bodenkörper nach dem Aufgiessen des Wassers ziemlich lange suspendiert bleibt, so dass der Stopfen nicht sofort eingesetzt werden kann, denn damit ist natürlich leicht die Möglichkeit gegeben, dass sich das Wasser um einige Prozent, bezw. das Leitvermögen der gesättigten Lösung um einige Promille ändert.

Mit dem Präparat I konnte leider nicht noch eine der Serie E entsprechende Versuchsreihe gemacht werden, da zur Beförderung des

Absetzens wie beim Silberbromid Dampf eingeleitet worden war. Dadurch war eine deutliche Verfärbung und Zersetzung des Niederschlags eingetreten.

Mit Bezug auf den Zeitraum, nach dem die Sättigung erreicht wird, mag bemerkt werden, dass ich bei den ersten Serien, von den traditionellen Vorstellungen geleitet, dass sich ein derartiges Gleichgewicht nicht schon nach wenigen Minuten einstellt, viel zu lange rotiert habe. Die viel kürzern Zeiträume bei der Serie E sind sicher noch bei weitem zu gross. Denn ich beobachtete z. B. bei dem Versuch II, dass durch Rotieren überhaupt nur eine mit meinen Hilfsmitteln kaum bemerkbare Zunahme des Leitvermögens eintrat; vielmehr war die Sättigung offenbar schon durch die kurze Berührung zwischen Niederschlag und Lösungsmittel während des Aufgiessens des letztern eingetreten.

Als Gesamtmittel würde sich somit ohne Rücksicht auf die etwas verschiedenen mittlern Fehler der einzelnen Mittelwerte 14·05 ergeben; aus den Zahlen von Herrn Kohlrausch (loc. cit. Seite 225) leitet sich für dieselbe Temperatur der Wert 13·7 ab.

27. Silberoxyd. Das Präparat wurde aus Silbernitrat durch tropfenweises Zugeben einer Lösung von mehrmals kristallisiertem Baryumhydroxyd hergestellt. Die Lösungen wurden vor dem Vermischen ausgekocht und die Bildung von Karbonat wurde nach Möglichkeit verhindert. Das Ausschütteln mit Leitfähigkeitswasser geschah in einem Erlenmeyerkolben mit Glasstopfen, der immer bis auf eine kleine Luftblase ganz mit Wasser gefüllt wurde.

Bei den Versuchen, die in dem Gefässe D gemacht wurden, trat mir eine neue Erscheinung entgegen, nämlich die, dass das Leitvermögen beim Stehen des Gefässes mit der gesättigten Lösung im Bade sogleich merklich und nach längerer Zeit um gar nicht unerhebliche Beträge (z. B. in einem Falle nach 150′ um 4 %) abnahm, ohne dass ein Aufhören — wenn auch eine unverkennbare Verlangsamung — des entsprechenden Vorganges zu beobachten gewesen wäre. Anderseits konnte der Rückgang des Leitvermögens schon durch kurzes Umschwenken des Gefässes zum grossen Teil wieder aufgehoben werden, so dass es den Anschein hat, dass die Abnahme beim Stehen von einer Aufnahme von Ionen, also auf einer Verminderung der Konzentration des leitenden Materials durch das Platin herrührt, die durch Verteilung dieser Verminderung auf ein grösseres Volumen wieder aufgehoben wird. Da bei andern leicht löslichen Silbersalzen, z. B. beim Silberbromat, nichts derartiges beobachtet wurde, wird man zu der Annahme geführt, dass das Hydroxylion durch Platin aufgenommen wird.

Es ist klar, dass unter diesen Umständen die Leitfähigkeitsmessung zu etwas unbestimmten Ergebnissen führt; indessen besteht kein Zweifel, dass der unmittelbar nach Unterbrechen beobachtete Wert der Sättigung entspricht, da bei erneutem kurzen Rotieren immer wieder derselbe Wert gefunden wird.

Die oben gegebene Deutung, auf die die bekannten Erfahrungen über die leichte Adsorption von alkalischen und sauren[1]) Lösungen durch feste Stoffe führen, gewinnt dadurch noch an Wahrscheinlichkeit, dass bei den am Ende dieses Abschnittes erwähnten Versuchen bei 25° und beim Bleihydroxyd (Abschnitt 45) eine analoge Abnahme nicht zu beobachten war; denn in diesem Falle hatten sich die Elektroden offenbar infolge der Ausdehnung der Versuche über einen viel grössern Zeitraum mit der Lösung ins Gleichgewicht gesetzt.

Mit einer Beteiligung des Bodenkörpers an der Stromleitung hängt die Erscheinung keinesfalls zusammen, da sich der körnige Bodenkörper sehr rasch absetzte.

Zu den in der folgenden Tabelle mitgeteilten Ergebnissen ist zu bemerken, dass die Serie A und B mehrere Tage nach Herstellung des Präparats ausgeführt wurde, die Serie C, nachdem dasselbe drei Monate unter Wasser gestanden hatte, ohne dass dabei auf Ausschluss von Kohlendioxyd grosses Gewicht gelegt worden wäre. Diese Beobachtungsreihe machte ich hauptsächlich aus dem Grunde, um mich von der erwähnten Abnahme des Leitvermögens zu vergewissern, da ich, wie schon gesagt, bei den in der Zwischenzeit mit Bleihydroxyd angestellten Versuchen keinen entsprechenden Rückgang beim Stehen der Lösung beobachtet hatte. Die frühern Beobachtungen wurden nur bestätigt.

Tabelle 8.

Serie A: Leitvermögen des Wassers 1·22, Temperatur 19·95°.

1. 29·3 (50′) 2. 29·24 (24′) 3. 29·30 (6′)[2])

Mittelwert: 29·28; $F = 0{\cdot}02$; $f = 0{\cdot}03$.

Serie B: Leitvermögen des Wassers 1·17, Temperatur 19·95°.

1. 29·02 (6′) 2. 29·27 (6′) 3. 29·32 (6′) 4. 29·31 (6′) 5. 29·33 (6′)

Mittelwert: 29·25; $F = 0{\cdot}05$; $f = 0{\cdot}13$.

Serie C: Leitvermögen des Wassers 1·04, Temperatur 19·94°.

1. 28·93 (57′) 2. 28·98 (49′)

Mittelwert: 28·95; $F = 0{\cdot}03$; $f = 0{\cdot}04$.

---

[1]) W. Ostwald, Wissenschaftl. Grundlagen d. analyt. Chemie (3. Aufl.) 18; J. G. C. Vriens, Diese Zeitschr. **31**, 230 (1899).

[2]) Die nach längerm Stehen beobachteten Werte des Leitvermögens nach Abzug des Wassers betragen z. B. für:

1. 28·42 (45′) 2. 28·46 (130′) 3. 28·66 (124′).

Der Unterschied von rund 1 % zwischen den Ergebnissen der letzten Serie und denen der beiden vorhergehenden ist ganz offenbar auf eine Veränderung des Bodenkörpers zurückzuführen, wie man sie häufig bei amorphen Fällungen beobachtet. — Dass die eben erwähnte Erscheinung und nicht, oder wenigstens nicht nur etwa eine Entfernung von löslichen Salzen durch die längere Wässerung dafür verantwortlich zu machen ist, geht übrigens auch ganz deutlich aus der langsamern Auflösung hervor.

Die Messungen des Leitvermögens wurden bei Serie A nur mit je zwei Widerständen, bei Serie B mit je sechs gemacht, und zwar unter nochmaliger Wiederholung jeder Ablesung. Die durch diese Massnahme unter normalen Verhältnissen verbürgte grössere Genauigkeit der Messung wird teilweise durch den Umstand kompensiert, dass die Resultate die während des für die zwölf Einstellungen und Ablesungen erforderlichen Zeitraums von einigen Minuten stattfindende Abnahme um ca. $^1/_2$ % enthalten. Dies kommt in dem grössern mittlern Fehler der Serie B zum Ausdruck.

Das Leitvermögen einer bei 19·96° mit frisch bereitetem Silberoxyd gesättigten Lösung ist $29{\cdot}27.10^{-6}$ und für eine an einige Monate altem Silberoxyd gesättigte Lösung $28{\cdot}95.10^{-6}$.

Das Präparat wird aufgehoben, und es soll nicht versäumt werden, nachzusehen, ob sich nach längerer Zeit eine weitere Abnahme der Löslichkeit konstatieren lässt.

Um den Dissociationsgrad zur Berechnung der gelösten Menge direkt zu bestimmen (siehe Abschnitt 55), habe ich im September noch das Leitvermögen einer bei 25° gesättigten Lösung bestimmt. Bei diesen Versuchen machten sich zunächst Störungen geltend in der Gestalt, dass auch nach stundenlangem Rotieren keine Sättigungsgrenze zu erkennen war. Die Erklärung ergab sich schliesslich durch die Erscheinung, dass die Flüssigkeit entgegen den frühern Beobachtungen sich sehr viel langsamer klärte. Der durch die Aufbewahrung unter Wasser jedenfalls etwas spröde gewordene Bodenkörper wurde beim Vorbeigleiten an den Elektroden sehr viel feiner verteilt, und dementsprechend nahm auch das Leitvermögen beständig langsam zu. Nach Entfernung der feinen Körner und bei geeignet bemessener Rotierungsgeschwindigkeit liess sich die Störung vermeiden, und bei drei aufeinanderfolgenden Aufgüssen wurden folgende Resultate beobachtet:

Tabelle 9.

Serie D: Leitvermögen des Wassers 1·15, $F = 0{\cdot}005$, Temperatur 24·94°.

1. 35·99 (18′)	2. 35·98 (22′)	3. 35·97 (21′)

Mittelwert: 25·98; $F = 0{\cdot}005$; $f = 0{\cdot}014$.

28. Silberoxalat. Von diesem Salz untersuchte ich eine bei Tageslicht (I) und eine im Dunkelzimmer (II) gefällte Probe, die beide in übereinstimmender Weise durch Eintropfen einer Lösung von Kaliumoxalat in eine solche von Silbernitrat bei Zimmertemperatur gefällt und ausgewässert wurden.

Tabelle 10.

Serie A, mit Präparat I: Leitvermögen des Wassers 1·34, Temperatur 19·94°.

1. 28·81 (43′) 2. 28·74 (50′)

Serie B, mit Präparat II: Leitvermögen des Wassers 1·34, Temperatur 19·94°.

1. 29·05 (37′) 2. 28·90 (59′) 3. 28·82 (36′)

Serie C: wie B.

1. 29·00 (53′) 2. 28·88.

Die Versuche zeigen somit alle einen deutlichen Gang, und zwar sind die Abweichungen unter den Versuchen einer Serie meistens grösser als die zwischen entsprechenden Versuchen verschiedener Serien. Um zu entscheiden, ob das auf den Einfluss der Belichtung (die Versuche wurden bei Zutritt von Licht ausgeführt) oder auf das fortschreitende Verschwinden der kleinern Teile des Bodenkörpers zurückzuführen ist, habe ich noch eine grössere Serie mit dem Präparat II unter Ausschluss von Licht ausgeführt.

Tabelle 11.

Serie D: Leitvermögen des Wassers 1·25, Temperatur 19·95°.

1. 29·12 (63′) 2. 28·87 (51′) 3. 28·78 (32′)
4. 28·76 (36′) 5. 28·75 (63′)

Diese Versuche lassen erkennen, dass die Abnahme jedenfalls nicht mit der Belichtung in Zusammenhang steht, und dass sehr bald konstante Werte erreicht werden. Nimmt man das Mittel aus den drei letzten Versuchen, so ergibt sich für das Leitvermögen einer an Silberoxalat bei 19·96° gesättigten Lösung der Wert $28{\cdot}76 . 10^{-6}$, $F = 0{\cdot}01$; $f = 0{\cdot}018$.

Aus den Zahlen von Herrn Kohlrausch (loc. cit. Seite 249) ergibt sich durch Interpolation der hiermit ziemlich gut stimmende Wert von $28{\cdot}6 . 10^{-6}$.

29. Silberphosphat. Das Salz wurde aus Silbernitrat und Dinatriumhydrophosphat hergestellt. Die Fällung wurde bei Zimmertemperatur und bei Tageslicht vorgenommen, aber in einem braunen Becherglase. Zum Auswässern wurde das Silberphosphat in einer braunen Flasche mit Leitfähigkeitswasser geschüttelt. Hierbei bildeten sich Suspensionen, die durch Einleiten von Wasserdampf aufgehoben wurden. Aus der vom Niederschlag nach Beendigung der Fällung abgegossenen Flüssigkeit wurde das gelöst gebliebene Silberphosphat durch Zusatz von

Natriumacetat gefällt. Dieser Anteil enthielt noch eine Beimengung von der ersten Fällung und wurde gesondert ausgewässert und aufbewahrt. Als derselbe einige Zeit dem Licht ausgesetzt gewesen war, wurde eine schwache Verfärbung bemerkt und aus diesem Grunde der eine Teil in einer braunen Flasche (IIb), der Rest bei Zutritt von Licht (IIa) ausgewaschen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 12.

Serie A: Leitvermögen des Wassers 1·010, Temperatur 19·96°.			
1. 6·104 (52′)	2. 6·034 (40′)	Mittelwert 6·069	$F = 0·035$
Serie B: Leitvermögen des Wassers 1·019, Temperatur 19·96°.			
1. 6·106 (58′)	2. 6·031	Mittelwert 6·068	$F = 0·037$
Serie C: Leitvermögen des Wassers 1·019, Temperatur 19·96°.			
1. 6·157 (36′)	2. 6·128 (25′)	Mittelwert 6·143	$F = 0·014$
Serie D: Leitvermögen des Wassers 1·019, Temperatur 19·96°.			
1. 6·145 (27′)		Mittelwert 6·145	

Zu den Versuchen 1—4 ist das Präparat 1, zu Serie C IIb und zu 7 IIa angewendet worden. Die etwas höhern Werte für das durch Fällen mit Natriumacetat erhaltene Präparat sind möglicherweise auf einen geringen Gehalt an letzterm zurückzuführen.

Als Mittelwert aus allen Versuchen ergibt sich $6·10.10^{-6}$, $F = 0·02$; $f = 0·05$.

Die Versuche wurden im bedeckten Thermostaten gemacht, da sich bei einigen hier nicht mit aufgeführten ein Einfluss des Lichts in der Weise gezeigt hatte, dass überhaupt kein Sättigungspunkt erkannt werden konnte, solange bei Zutritt von Tages- oder Gaslicht rotiert wurde. Hierbei handelt es sich übrigens nicht um geringfügige Beträge, sondern es wurden Werte gefunden, die über 10 % höher waren als die später unter Ausschluss von Licht erhaltenen.

Thalliumsalze.

30. Die Untersuchung der Thalliumsalze gestaltete sich einfacher wie die der Silbersalze, sowohl wegen der grössern Löslichkeit, wie infolge der kaum bemerklichen Lichtempfindlichkeit. Bei einigen Salzen habe ich gleichzeitig nach chemischen Methoden die Löslichkeit bestimmt, deren Ergebnisse ich im Anschluss an die Leitfähigkeitsmessungen mitteile.

31. Thallochlorid. Die Serien A und C wurden mit Präparat gemacht, die aus einer Lösung von besonders gereinigtem Thallonitrat mit Salzsäure gefällt worden waren. Das zu C verwendete Chlorid

war durch Fällen aus einer wässrigen Lösung mit Alkohol noch besonders gereinigt worden. Zu den Serien B und D endlich wurden zwei verschiedene mit Kaliumchlorid gefällte Präparate verwendet, von denen das zur letztern Serie benutzte das grössere Vertrauen verdient.

Tabelle 13.

Serie A: Leitvermögen des Wassers 0·7, Temperatur 20·08°.

1. 1699·3 (90′)	2. 1699·3 (124′)	Mittelwert 1699·8

Serie B: Leitvermögen des Wassers 0·7, Temperatur 20·07°.

1. 1688·3 (110′)	2. 1687·3 (273′)	Mittelwert 1688·8

Serie C: Leitvermögen des Wassers 0·9, Temperatur 19·96°.

1. 1684·1 (31′)	2. 1681·1 (20′)	3. 1683·1 (20′)[1]

Mittelwert 1683·8

Serie D: Leitvermögen des Wassers 0·9, Temperatur 19·96°.

1. 1681·1 (32′)	2. 1677·1 (20′)	3. 1675·1 (12′)[1]

Mittelwert 1677·8.

Als Gesamtmittel aus den Serien C und D ergibt sich somit für 19·96° 1680.10^{-6}; $F = 1{\cdot}4$; $f = 3{\cdot}5$ und aus den Serien A und B, wenn man die aus den Versuchen von Herrn Kohlrausch abgeleitete Änderung des Leitvermögens der gesättigten Lösung für 0·1° $= 10.10^{-6}$ setzt, für dieselbe Temperatur 1683; $F = 3$; $f = 6$.

Aus den Angaben von Kohlrausch (loc. cit. 216) leitet sich für dieselbe Temperatur der Wert 1700.10^{-6} ab. Die beobachtete Grösse der Abweichungen ist wahrscheinlich auf verschiedene Korngrösse zurückzuführen, jedenfalls unterschieden sich die Präparate schon äusserlich etwas.

Die titrimetrische Bestimmung mit Silbernitrat und Ammoniumrhodanid, wobei das gefällte Silberchlorid vor dem Zurücktitrieren abfiltriert und der Umschlag für jede entnommene Probe dreimal beobachtet wurde, ergab, dass für 22·76 ccm der Thallochloridlösung bei zwei Versuchen mit je zwei Proben 9·255 ccm einer $^1/_{29\cdot94}$-norm. Silbernitratlösung verbraucht wurden. Daraus berechnet sich die Normalität bei 19·99° zu 0·01358.

32. Thallobromid. Das verwendete Salz war durch Fällen einer verdünnten Lösung von Thallonitrat mit Kaliumbromid hergestellt und dann längere Zeit gewässert worden. Die Ergebnisse sind die folgenden:

---

[1]) Die Lösungen waren vorher übersättigt worden.

Tabelle 14.

Serie: A Leitvermögen des Wassers 0·84, Temperatur 20·06°.

1. 220·6 (64′)	2. 221·5 (185′)	3. 220·7 (123′)

Mittelwert: 220·9; $F = 0{\cdot}3$; $f = 0{\cdot}5$.

Serie B: Leitvermögen des Wassers 0·66, Temperatur 20·06°.

1. 221·2 (210′)	2. 220·7 (180′)	3. 221·2 (122′)	4. 220·7 (107′)

Mittelwert: 220·9; $F = 1{\cdot}4$; $f = 3$.

Der gefundene Wert stimmt recht gut mit dem überein, der sich aus den für 18° und 25·68° angegebenen Werten von Kohlrausch zu 220·3 ergibt.

33. Thallojodid. Es wurden im ganzen drei verschiedene Präparate verwendet. Das eine war (I) mit Kaliumjodid, das andere (II) mit frisch hergestellter Jodwasserstoffsäure aus einer Lösung von Thallonitrat gefällt worden. Das dritte (III) rührte von einer Analyse des verwendeten Thallonitrats her und war auf höhere Temperatur (über 100°) erhitzt worden. Die Mittelwerte aus den Ergebnissen sämtlicher Versuche, die ich hier nicht im einzelnen anführe, sind die folgenden:

Tabelle 15.

Für I	26·18	$F = 0{\cdot}009$	aus 13	Bestimmungen	Temperatur 20·15°
„ II	26·19	$F = 0{\cdot}07$	„ 4	„	„ 20·15°
„ III	26·28	$F = 0{\cdot}02$	„ 4	„	„ 20·15°

Dass die Werte für das vorher erhitzte Thallojodid etwas höher sind und nicht niedriger, wie man wohl erwarten wird, liegt wahrscheinlich daran, dass es vorher zerrieben wurde, wie dass es nicht so gut ausgewässert war wie die beiden andern Präparate. Da die Werte für die beiden andern Präparate so nahe zusammenfallen, kann man das Leitvermögen einer bei 20·15° gesättigten Lösung gleich $26{\cdot}18 \cdot 10^{-6}$ annehmen. Aus den Angaben von Kohlrausch (loc. cit. 244) ergibt sich für dieselbe Temperatur durch Interpolation 26·8. Mit Bezug auf die Einwirkung des Lichts decken sich meine Beobachtungen mit denen des Herrn Kohlrausch.

34. Thallorhodanid. Das Präparat wurde aus Thallonitrat und Ammoniumrhodanid in der Kälte gefällt und sofort ausgewaschen. Bei diesem Salze konnte die Wässerung wegen der ziemlich grossen Löslichkeit und der Kostbarkeit des Präparats nicht mit so grossen Wassermengen durchgeführt werden, doch darf man nach dem Verlauf der Versuche annehmen, dass die Ungenauigkeit des Resultats nicht viel grösser ist als in andern Fällen, in denen mit grösserm Verlust gearbeitet werden konnte. Die Ergebnisse sind nach Abzug des Leitvermögens vom Wasser: 1·03 die folgenden:

Tabelle 16.

Serie A:	1. 1401 (14′)	2. 1402 (12′)	3. 1399 (18′)
Serie B:	1. 1400	2. 1400	

Mittelwert: 1400 . 10^{-6}; F = 0·6; f = 1; Temperatur 19·96°.

35. **Thallobromat.** Das mit Kaliumbromat gefällte Salz wurde in ganz entsprechender Weise wie das Rhodanid behandelt. Bei sechs Bestimmungen bei 19·94° wurden die folgenden Resultate erhalten. Das Leitvermögen des Wassers (1·03) ist in Abzug gebracht.

Tabelle 17.

Serie A:	1. 1081 (7′)	2. 1080 (7′)	3. 1081 (12′)
Serie B:	1. 1082 (14′)	2. 1080 (16′)	3. 1079 (17′)

Mittelwert: 1080 . 10^{-6}; F = 0·5; f = 1·2.

36. **Thallojodat.** Das Salz wurde aus Thallonitrat und Kaliumjodat hergestellt und in der üblichen Weise gewässert. Die beiden ersten Serien, die eine Woche nach der Fällung gemacht wurden, ergaben die folgenden Resultate.

Tabelle 18.

Serie A: Leitvermögen des Wassers 0·93, Temperatur 20·10°.

1. 156·8 (250′)	2. 156·1 (156′)	3. 156·9 (172′)

Mittelwert: 156·3; F = 0·23; f = 0·57.

Serie B: Leitvermögen des Wassers 0·93, Temperatur 20·10°.

1. 156·1 (82′)	2. 156·3 (268′)	3. 156·1 (339′)

Mittelwert: 156·2; F = 0·1; f = 0·12.

Die Serie C, welche einen Monat später ausgeführt wurde, um die frühern Werte zu kontrollieren, da bei den weiter unten zu beschreibenden Versuchen mit Bleisulfat, die unmittelbar nach den Serien A und B gemacht worden waren, Störungen entgegentraten, führte auf die Werte:

Tabelle 19.

Serie C: Leitvermögen des Wassers 1·06, Temperatur 19·95°.

1. 154·1	2. 154·5	3. 154·0 (67′)

Mittelwert: 154·2; F = 0·14; f = 0·26.

Da der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit oder der des Leitvermögens der gesättigten Lösung nicht bekannt ist, kann die dritte Serie zunächst noch nicht hinsichtlich ihrer Übereinstimmung mit den beiden andern verglichen werden. Bei der guten Übereinstimmung der Versuche einer Serie kann man schon jetzt sagen, dass der Temperaturkoeffizient ziemlich gross sein wird.

37. **Thallooxalat.** Zur Herstellung dieses Salzes verwendete ich ein Thallonitrat, das beim Umkristallisieren durch Fällen mit Alkohol

erst nach Zusatz einer zweiten Portion Alkohol zur Lösung ausfiel. Dies geschah deshalb, weil das Thallooxalat schon ziemlich leicht löslich ist, so dass sowohl die Ausbeute sehr schlecht, wie die Verluste beim Auswaschen ziemlich gross sind. Wegen der geringern Bedeutung (wenigstens in praktischer Beziehung), die darum das Thallooxalat hat, erschien mir diese Abweichung von der sonst befolgten Regel, die grösste mögliche Reinheit anzustreben, statthaft. Das Salz bildete glänzende Blättchen. — Ich habe damit nur wenige Bestimmungen ausgeführt; die Übereinstimmung derselben ist eine sehr gute, wie die folgenden Resultate erkennen lassen.

Tabelle 20.

1. 5326 (52′) 2. 5353 (58′) 3. 5358 (49′)

Mittelwert: $5346 \cdot 10^{-6}$; $F = 10$; $f = 17$; Temperatur 19·96°.

Um den aus dem Leitvermögen abgeleiteten Wert der Löslichkeit mit dem direkt bestimmten zu vergleichen, habe ich ferner von allen Versuchen bekannte Volume, und zwar immer mehrere Portionen von einer Sättigung mit Kaliumpermanganat titriert, wobei sich für den Gehalt in Grammen, bezw. Grammmolen im Liter die folgenden Werte ergaben.

Tabelle 21.

I	II	III	Mittel
15·77	15·78	15·77	15·77
0·03178	0·03180	0·03177	0·03178

Es ist hierzu zu bemerken, dass die Werte um 0·5 °/₀ verkleinert worden sind, da sich bei den Titrationen abgewogener Mengen desselben Salzes zur Erprobung der Methode herausgestellt hatte, dass stets 0·7—1 °/₀ Kaliumpermanganat mehr verbraucht wurde als der angewendeten Menge entsprach, obwohl auf die Erkennung des Umschlags sehr geachtet wurde. Dieser Mehrverbrauch kann keinesfalls auf Verunreinigung mit Thallonitrat oder Kaliumoxalat zuückgeführt werden, da jedes von ihnen weniger Permanganat verbraucht. Der erwähnte Mehrverbrauch hängt vielmehr wohl damit zusammen, dass das Thallihydroxyd, welches durch Hydrolyse des Thallichlorids entsteht, die Erkennung des Eintritts der Rotfärbung erschwert. Nur durch Zusatz grosser Mengen, z. B. von 50 ccm konzentrierter Salzsäure bei der Titration von rund 0·15 g des Salzes ist es möglich, diese Genauigkeit zu erreichen. Es sei ferner ausdrücklich bemerkt, dass die zu hohen Werte nicht mit der Oxydation der in grosser Menge vorhandenen Salzsäure in Verbindung zu bringen sind; denn ich habe bei Titrationen von

Tetraoxalat mit einem gleichen Zusatze von Salzsäure dieselbe Menge Permanganat gebraucht, wie, wenn ich mit Schwefelsäure titrierte[1]).

Die Annahme, dass die Bildung von Thallihydroxyd oder eines basischen Salzes die Erkennung des Umschlags erschwert, führt, da die Titrationen bei Gegenwart von Schwefelsäure nicht ausgeführt werden können, auf die weitere Annahme, dass das entsprechende Sulfat noch stärker hydrolysiert ist.

Mit Bezug auf die Genauigkeit der durch Titration bestimmten Löslichkeit sei erwähnt, dass die Zahlen jedenfalls nicht um viel mehr als um 0·3 % zu hoch und keinesfalls zu niedrig sind.

38. Thallosulfid. Das Thallosulfid, durch Einleiten von mehrfach gewaschenem Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Thallonitrat, zu der von Zeit zu Zeit etwas Natriumacetatlösung gegeben wurde, dargestellt, wurde mehrere Tage mit Leitfähigkeitswasser unter häufiger Erneuerung desselben ausgewässert.

Obwohl die beiden damit angestellten Versuche die gehegten Erwartungen in Bezug auf das Leitvermögen der gesättigten Lösung übertrafen, habe ich die Versuche nicht weiter fortgesetzt, und zwar aus folgenden Gründen: Für die Ableitung der Löslichkeit aus dem Leitvermögen fehlt noch jeder bestimmte Anhalt. Es müsste, um diese Zahl berechnen zu können, der Umfang der Hydrolyse hinreichend genau ermittelt werden. Zu dem besondern Interesse an der Kenntnis der Löslichkeit dieses Salzes kommt noch das allgemeinere, dass die Kenntnis des Zustandes der Thallosulfidlösung die Grundlage für die Ableitung der Löslichkeit auch anderer Sulfide aus dem Leitvermögen bilden wird. Es mag genügen, in dieser Beziehung zu erwähnen, dass sich, wie Herr Dr. van Name inzwischen festgestellt hat, auch das Leitvermögen gesättigter Lösungen sehr schwer löslicher Sulfide mit einiger Genauigkeit bestimmen lassen wird.

Der Verlauf der Versuche war übrigens von dem der bisherigen in der Beziehung abweichend, dass die Sättigung einen viel grössern Zeitraum in Anspruch nahm. Die Sättigung war aber darum nicht weniger scharf zu erkennen.

Tabelle 22.

1. Versuch: Leitfähigkeit des Wassers 0·8, Temperatur 19·96°.

Leitvermögen	71·3	96·6	129·5	158·9	174·8	206·8	214·4	215·3
Rotationsdauer	5′	+ 10′	+ 19′	+ 22′	+ 17′	+ 43′	+ 55′	+ 165

[1]) Ein katalytischer Einfluss des Thalliumsalzes scheint nicht zu bestehen; wenigstens wurden dafür keine Andeutungen bemerkt.

2. Versuch: Leitvermögen des Wassers 0·8, Temperatur 19·96°.

Leitvermögen	13·30	188·5	206·1	214·5	217·8	218·6	218·6
Rotationsdauer	0′	90′	+ 55	+ 60′	+ 67′	+ 38′	+ 70′

Die mit sechs Widerständen gemessenen Endwerte sind nach Abzug des Leitvermögens vom Wasser 214·5 und 217·5, das Mittel 216.10^{-6}.

Die Lösung zeigte keine deutliche Reaktion mit Nitroprussidnatrium, und mit Kaliumjodid gab sie eine schwächere Trübung als nach dem Umstande, dass eine an Thallojodid gesättigte Lösung rund zehnmal so schlecht leitet, zu erwarten gewesen wäre.

Um eine Andeutung für die Grössenordnung der Löslichkeit zu erhalten, habe ich ein bestimmtes Volumen vom ersten Versuch (47·85 ccm) in einer Platinschale verdampft. Die Lösung des weisslichen Rückstandes (0·0098 g) reagierte deutlich alkalisch. Beim Abrauchen mit Schwefelsäure wurden 0·0103 g Rückstand erhalten. Nimmt man an, dass der Verdampfungsrückstand Thallohydroxyd ist, so würden sich 0·0112 g Thallosulfat berechnen. Dass die tatsächlich gefundene Menge soviel kleiner ist, beruht vielleicht darauf, dass der Verdampfungsrückstand zum Teil schon aus Sulfat bestand. — In einem Liter sind demgemäss annähernd $0{\cdot}21^5$ g, bezw. 0·000 43 g-Mole Thallosulfid enthalten.

Bleisalze.

Bei der Untersuchung dieser Salze bin ich auf mancherlei Schwierigkeiten gestossen, deren Grund ich nicht in allen Fällen habe erkennen und beseitigen können. Die Unbestimmtheit, die in diesen Fällen den Ergebnissen anhaftet, wird immer betont werden.

39. Bleichlorid. Die Versuche mit Bleichlorid sind fast ausschliesslich mit einem durch Salzsäure gefällten Präparate (I) gemacht worden, doch habe ich mich überzeugt, dass ein anderes Präparat, welches mit Kaliumchlorid gefällt worden war (II), innerhalb der Versuchsfehler ganz übereinstimmende Resultate ergab.

Bei der Untersuchung dieses Stoffs machte ich die mich überraschende Beobachtung, dass sich die Sättigung ungemein rasch vollzieht. Es wird daher von Interesse sein, den Verlauf der Sättigung bei einem Versuche anzugeben. — Vor dem Rotieren, also nur nach dem Durchmischen beim Aufgiessen von Wasser, wurde für das Leitvermögen gefunden: 1034.10^{-6}, nach fünf Minuten langem Rotieren 5358 und nach weitern zwei Minuten 5359. Dass die Sättigung schon nach dieser Zeit erreicht ist, bezw. dass die dennoch bei längerm Rotieren beobachteten Zunahmen die Schwankungen zwischen Parallelversuchen mit gleichen Rotationszeiten (die hier nicht etwa auf die

Verunreinigung des Wassers beim Einfüllen zurückgeführt werden können), nicht oder nur um äusserst wenig übertreffen, geht aus den folgenden Zahlen hervor. Es wurde in einem Versuch für das Leitvermögen einer Lösung gefunden:

nach 5′	nach + 36′	nach + 55′	Endwert	Temperatur
5350	5363	5366	5363	19·94°

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 23.

Serie A: Temperatur 19·96°.

1. 5352 (5′) 2. 5351 (6′) 3. 5357 (11′) **Mittelwert: 5353 . 10^{-6}.**

Die folgenden Serien wurden mit dem Gefäss E ausgeführt. Dabei musste die Lösung immer umgefüllt werden. Dies geschah so, dass keine Konzentrationsänderung eintreten konnte, indem die Aussentemperatur der des Bades möglichst nahe gebracht wurde. Um die dennoch damit verbundenen Fehler einzuschränken, wurde das Leitvermögen immer von zwei Füllungen einer Sättigung bestimmt. Auf diese Weise wurden die folgenden Ergebnisse erhalten.

Tabelle 24.

Serie B: Temperatur 19·95°.

1.	5342 (10′)	2.	5330 (10′)	**Mittelwert: 5340**
	5380		5327	

Serie C: Temperatur 19·95°.

1.	5369 (60′)	2.	4946 (89′)	**Mittelwert: 5364**
	5361		4954	

Bei Versuch 2 der Serie C war der Bodenkörper ziemlich weitgehend, aber doch nicht vollständig aufgebraucht. Es könnte nun zunächst scheinen, dass bei den andern Versuchen die Rotationsdauer zu knapp bemessen gewesen wäre. Doch wäre diese Deutung nach Beobachtungen beim Bleibromid, die ich dort näher beschreiben werde, unrichtig. Die zu geringe Leitfähigkeit ist vielmehr darauf zurückzuführen, dass der Bodenkörper, mit dem die Lösung gesättigt werden soll, aufgebraucht ist. Der geringe, noch vorhandene Rest ist offenbar Bleihydroxyd oder ein Oxychlorid, das durch die Hydrolyse des Chlorids entstanden ist. Die Menge war zu klein, um die Zusammensetzung ermitteln zu können.

Tabelle 25.

Serie D: mit Bleichlorid II in Gefäss *D*, Temperatur 19·95°.

1. 5350 (11′) 2. 5346 (10′) **Mittelwert: 5348.**

Endlich sei noch eine Reihe erwähnt, die etwas später ausgeführt wurde, um von derselben Lösung den Gehalt gleichzeitig durch Titrieren zu bestimmen.

Serie E: Temperatur 19·96°.

1.	5363 (17′)	2.	5364 (27′)	3.	5364 (20′)	Mittelwert: 5366
	5370		5365		5368	

Das Mittel aus allen 13 Versuchen ist, wenn man den Einfluss des geringen Temperaturunterschieds bei der letzten Serie ausser Betracht lässt, nach Abzug des Leitvermögens vom Wasser: 5354.10^{-6}, mit einem mittlern Fehler des Resultats (F) von 4 und der Einzelbestimmung (f) von 11.

Die Bestimmung des Chlorions durch Titration mit Silber- und Rhodanlösung (wobei das gefällte Silberchlorid vor dem Titrieren mit Rhodanlösung abfiltriert wurde) ergab, dass für 10 ccm der Bleichloridlösung, resp.:

20·65	20·76	20·76	im Mittel 20·72 ccm

einer $^1/_{29\cdot94}$ Silbernitratlösung verbraucht wurden, wobei jeder Wert das Mittel von drei Titrationen mit je drei Ablesungen ist. Daraus leitet sich ab, dass die Bleichloridlösung bei 19·98° in Bezug auf Chlorion 0·0692 und in Bezug auf Bleichlorid 0·0346-norm. ist; ein Liter der Lösung enthält 9·61₃ g Bleichlorid.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass die aus der Titration des Chlorions abgeleitete Löslichkeit einen kleinen Fehler enthält. Denn wie oben erwähnt, reagiert Bleichlorid mit Wasser unter Bildung von Bleihydroxyd, bezw. eines basischen Salzes und von Salzsäure, so dass man durch die Titration wohl die Normalität des Chlorions erfährt, dagegen ist die so bestimmte Normalität des Bleichlorids etwas zu gross.

40. Bleibromid. Beim Bleibromid, das aus dreimal kristallisiertem Bleinitrat durch Fällen mit Kaliumbromid hergestellt war, stiess ich zunächst auf die Erscheinung, dass das Leitvermögen aufeinanderfolgender Aufgüsse stark variierte, und dass dann, wenn das Leitvermögen nach der üblichen Sättigungsdauer erheblich niedriger ausfiel wie bei dem vorhergehenden Aufgusse, gleichzeitig eine langsam fortschreitende Zunahme zu bemerken war. So erhielt ich z. B. in einem Falle bei dem ersten Versuche schon nach fünf Minuten den auch bei längerm Rotieren praktisch unveränderlichen Wert 3695.10^{-6}, beim zweiten Aufguss auf den Rest des Bodenkörpers betrug das

Leitvermögen	2303	2415	2467	2510
nach	5′	+ 5′	+ 7′	+ 15′

langem Rotieren, ohne dass der Bodenkörper vollständig aufgebraucht gewesen wäre. — Wie erwähnt, erklärt sich die Erscheinung dadurch, dass ein anderer Bodenkörper vorlag.

Es leuchtet ein, dass die Eigenschaften und u. a. das Leitvermögen eines Systems aus drei Bestandteilen bei Gegenwart von vier Phasen (festes Bleibromid, festes Bleihydroxyd, bezw. Oxychlorid, Flüssigkeit und Dampf)[1]) bestimmt sind, dass dies dagegen nicht mehr der Fall ist, sobald eine Phase verschwunden ist. Falls es z. B. an Bleibromid fehlt, so kann das Leitvermögen je nach der Menge des zu Anfang vorhandenen Bromids in ziemlich weiten Grenzen schwanken, obwohl in dem System zwischen den noch vorhandenen Phasen Gleichgewicht besteht. Ich vermutete zunächst, dass die Hydrolyse durch Berührung der Lösung mit Platinschwarz befördert würde, dass sie also nicht oder schwächer und langsamer eintreten würde, wenn man die Berührung mit dem Platinschwarz vermiede, und stellte daher auch in einer andern, auf die gleiche Weise verschliessbaren Flasche gesättigte Lösungen her. Deren Leitfähigkeit bestimmte ich nach Umfüllen in das Gefäss *E*. Es zeigte sich aber auch hier dieselbe Erscheinung, sobald der Bodenkörper an Bromid erschöpft war. Da diese Abnahme ganz unzweideutig zu erkennen ist, so wird die Genauigkeit der Bestimmung des Leitvermögens dadurch nicht beeinträchtigt. — Die oben erwähnte langsame Zunahme erklärt sich durch die Langsamkeit der Umsetzung des Bromids mit Wasser, wenn es schon weitgehend hydrolysiert ist. Die Ergebnisse der Versuche sind die folgenden.

Tabelle 26.

Serie B: Temperatur 19·95°.

1. 3706 (4′)	2. 3704 (5′)	3. 3699 (4′)	4. 3692 (4′)

Mittelwert: 3699 . 10^{-6}.

Serie C: Temperatur 19·96°.

1. 3686 (8′)	2. 3686 (17′)	Mittelwert: 3686

Serie D: in Gefäss *E* Temperatur 19·94°.

1. 3682 (10′)	2. 3673 (10′)	3. 2905 (185′)
3689	3674	2912

Mittelwert: 3679.

Serie E: Temperatur 19·99°.

1. 3681 (25′)	2. 3703 —′)
3704	3704

Mittelwert: 3698.

---

[1]) Bei meiner Versuchsanordnung hatte ich allerdings keine Dampfphase, dafür reduziert sich aber die Phasenregel in der Weise, dass $B + 1 = P + F$; denn da Volumenänderungen ausgeschlossen sind, kann man bei der Angabe der Energie des Systems von der Volumenenergie absehen.

Als Gesamtmittel aus allen 13 Bestimmungen ergibt sich somit für das Leitvermögen bei 19·96° 3693, bezw. nach Abzug des Leitvermögens vom Wasser 3692. $F = 3$; $f = 9$.

Die Titration des Bromions mit Silbernitrat, die gleichzeitig mit den Bestimmungen der Serie E ausgeführt wurde, ergab, dass für 10 ccm der gesättigten Lösung 13·63, bezw. 13·62 ccm einer $^1/_{29\cdot94}$-norm. Silbernitratlösung verbraucht werden. Daraus leitet sich ab, dass die Lösung in Bezug auf Bromion 0·04549-norm. und in Bezug auf Bleibromid 0·022 74-norm., bezw. dass ein Liter der Lösung 8·34₂ g Bleibromid enthält.

41. Bleijodid. Das Bleijodid wurde mit Kaliumjodid gefällt und hinreichend lange gewässert. Die Ergebnisse der Bestimmungen sind die folgenden.

Tabelle 27.

A:	1.	339·7 (180′)	2.	339·0 (168′)	3.	339·5 (157′)	Temperatur 20·1°
B:		338·8 (129′)					Temperatur 20·05°
C:		338·4 (82′)					„ 20·05°.

Als Gesamtmittel ergibt sich für das Leitvermögen einer bei 20·05—20·10° gesättigten Lösung 339·1, bezw. nach Abzug des Leitvermögens vom Wasser (0·66): 338·4; $F = 0{\cdot}24$, $f = 0{\cdot}53$.

42. Bleirhodanid. Die beiden verwendeten Präparate sind in verschiedener Weise hergestellt worden, nämlich das eine (I) durch Eintropfen einer Kaliumrhodanidlösung in eine Lösung von Bleinitrat, das andere (II) durch umgekehrte Fällung. Die erhaltenen Ergebnisse sind die folgenden.

Tabelle 28.

Serie A: mit Präparat I, Temperatur 19·96°.

1. 2634 (22′)	2. 2636 (45′)	Mittelwert: 2635

Serie B: ebenso.

1. 2639 (35′)	2. 2641 (89′)	Mittelwert: 2640.

Ein Versuch mit dem Präparat II ergab 2643 (134′).

Serie C: mit Präparat I, Temperatur 19·98°.

1. 2652 (53′)	2. 2648 (60′)	Mittelwert: 2649
2649	2649	

Als Gesamtmittel ergibt sich für 19·97° nach Abzug des Leitvermögens vom Wasser 2640.10^{-6}; $F = 4$; $f = 7$.

Mit Bezug auf die bisher erwähnten Bleisalze ist zu bemerken, dass das Leitvermögen nach Unterbrechen des Rotierens (um etwa 0·2 %) abnahm. Dies ist wahrscheinlich auf die Adsorption der durch Hydrolyse entstandenen Säure durch das Platin zurückzuführen. Von

den Resultaten sind manche nach dem Eintritt dieser Veränderung beobachtet worden, manche vorher, so dass man wohl annehmen kann, dass das schliessliche Resultat nur etwa mit der Hälfte dieses Fehlers behaftet ist.

Die titrimetrische Bestimmung des Rhodanions ergab, dass für 10 ccm der bei 19·98° gesättigten Lösung 8·38, bezw. 8·32, im Mittel 8·35 ccm einer $^1/_{29\cdot 94}$-norm. Silbernitratlösung verbraucht wurden. Es berechnet sich daraus, dass die Lösung in Bezug auf Rhodanion 0·027 88-norm. und in Bezug auf Bleirhodanid 0·013 94-norm. ist. Die in einem Liter gelöste Menge beträgt somit 4·50₄ g.

43. **Bleibromat.** Das Salz war durch Kaliumbromat gefällt worden und ergab nach dem Auswässern die folgenden Werte.

Tabelle 29.

Serie A:	1. 4599 (44′)	2. 4620 (60′)	3. 4603 (128′)
	Mittelwert: 4607; $F = 6{\cdot}4$; $f = 11$.		

und etwa vier Wochen später wurden die Messungen in dem Gefässe *E* wiederholt:

Serie B:	1. 4689 (164′)	2. 4665 (85′)
	4699	4665
	Mittelwert: 4679; $F = 15$; $f = 21$.	

Als Gesamtmittel für das Leitvermögen einer bei 19·94° gesättigten Lösung ergibt sich somit nach Abzug des Leitvermögens vom Wasser 4635.10^{-6}.

Da sich die grosse Abweichung der beiden Serien erst herausstellte, als die Apparatur bereits zu andern Beobachtungen in Anspruch genommen war, konnte zunächst nicht entschieden werden, welcher von den beiden Serien die grössere Bedeutung beizumessen ist. Die Frage bleibt daher zunächst noch offen. Die titrimetrische Bestimmung, die im Anschluss an die Serie B gemacht wurde, ergab, dass zur Titration des durch 10 ccm der Lösung aus Kaliumjodid und Salzsäure ausgeschiedenen Jods 68·32, bezw. 68·52, im Mittel also 68·42 ccm einer $^1/_{19\cdot 73}$-norm. Thiosulfatlösung gebraucht wurden. Daraus ergibt sich, dass die Lösung in Bezug auf Bromation 0·0578-norm., in Bezug auf Bleibromat 0·0289-molar ist. Ein Liter der Lösung enthält also 13·3₇ g Bleibromat.

44. **Bleijodat.** Diese Versuche sind besonders zeitraubend gewesen, und ich habe sie schliesslich abgebrochen, ohne zu einem befriedigenden Ergebnis zu gelangen, da dieselben erkennen lassen, dass dieser Stoff für die analytische Chemie kaum erhebliche Bedeutung gewinnen dürfte. Im folgenden wird von drei Präparaten die Rede sein, die in

übereinstimmender Weise durch Fällen einer Lösung von Bleinitrat mit Kaliumjodat hergestellt wurden.

Die folgenden Versuche wurden immer zu je zweien in den beiden Gefässen *C* und *D* gemacht. Das Leitvermögen des Wassers ist in Abzug gebracht; es betrug zwischen $0{\cdot}64 - 0{\cdot}82 . 10^{-6}$ rezip. Ohm.

Tabelle 30.

	C	*D*	Rotationsdauer	Temp.
1.	9·56	9·58	43′	20·08
2.	9·53	9·58	26	20·10
3.	9·46	9·48	22	20·10
4.	9·44	9·46	28	20·05
Mittelwert	9·49	$9{\cdot}52 . 10^{-6}$.		

Bei späterer Gelegenheit nahm ich, um die letzten Zahlen, bei deren Ermittlung die Schwankungen der Temperatur des Thermostaten $\pm 0{\cdot}1^0$ betrugen, zu kontrollieren, die Versuche mit einem neu hergestellten Präparate (II) wieder auf. Ich bemass hierbei die Rotationsdauer nach den bei schwer löslichen Silbersalzen seitdem gemachten Erfahrungen so kurz wie möglich; doch wurde sie der Sicherheit halber eher zu lang bemessen. Die Versuche führten auf folgende Werte.

Tabelle 31.

Serie B: Leitvermögen des Wassers 0·95, Temperatur 20·05°.

1. 9·51 (9′)	2. 9·29 (4′)	3. 9·25 (4′)	4. 9·21 (5′)

Mittelwert: 9·36.

Serie C: Leitvermögen des Wassers 0·84, Temperatur 19·94°.

1. 9·26 (15′)	2. 8·94 (15′)	3. 8·81 (19′)	4. 8·66

Die möglichen Versuchsfehler waren bei diesen Bestimmungen kleiner, als dass der bei diesen Versuchen erkennbare Gang ausschliesslich damit in Zusammenhang gebracht werden könnte. Bei einer Serie (D) von acht Versuchen, die ich am folgenden Tage machte, um zu sehen, ob nicht schliesslich doch ein konstanter Endwert erreicht wird, wurde der obige Befund bestätigt, denn es wurde gefunden:

Tabelle 32.

Serie D: Leitvermögen des Wassers 1·00, Temperatur 19·95°.

1. 8·84 (6′)	2. 7·52 (9′)	3. 7·31 (13′)	4. 7·20 (13′)
5. 7·08 (19′)	6. 7·01 (18′)	7. 6·97 (17′)	8. 6·92 (21′)

In diesem Falle wurde während der ganzen Serie das Leitvermögen des Wassers mehrmals (in C) nachgemessen, so dass angenommen werden darf, dass diese Messungen auf eine Veränderung des Bodenkörpers in ganz unzweideutiger Weise hinweisen.

Als ich nach etwa vier Wochen die beiden Präparate von neuem untersuchte, ergab sich für I:

Tabelle 33.

Serie E: Leitvermögen des Wassers 0·97, Temperatur 19·95°.

1. 5·89 (19′)	2. 5·74 (19′)	3. 5·72 (19′)

Mittelwert: 5·78.

Das Präparat II ergab:

Serie F: Leitvermögen des Wassers 0·97, Temperatur 19·95°.

1. 6·42 (18′)	2. 6·43 (25′)	3. 6·43 (27′)

Mittelwert: 6·43.

Schliesslich habe ich noch im Anschluss an diese Versuche ein drittes, nur wenige Tage zuvor dargestelltes Präparat untersucht. Dabei ergaben sich die folgenden Werte:

Serie G: Leitvermögen des Wassers 0·94, Temperatur 19·94°.

1. 6·82 (16′)	2. 6·66 (21′)	3. 6·53 (19′)	4. 6·46 (27′)

Mittelwert: $6{\cdot}62 \cdot 10^{-6}$.

Aus den Messungen von Herrn Kohlrausch (loc. cit. Seite 226) leitet sich für dieselbe Temperatur der Wert 6·8 ab. — Eine zureichende Erklärung für das Verhalten dieses Salzes vermag ich zunächst nicht zu geben. Von allen drei Proben saugte ich, nachdem sie zum Teil mehrere Monate aufbewahrt worden waren, eine hinreichende Menge auf einer Filterplatte ab und bestimmte, nachdem die Salze zunächst bei Zimmertemperatur und dann bei 52° getrocknet waren, den Gehalt an Jodat, indem ich eine abgewogene Menge mit Wasser erwärmte, dann Salzsäure und eine ausreichende Menge Jodkaliumlösung hinzusetzte und schliesslich das gebildete Jod mit Thiosulfat titrierte.

Von jeder Probe wurden drei Parallelbestimmungen gemacht, deren Mittelwerte hier mitgeteilt werden. Ich erhielt auf diese Weise für die verschiedenen Salze die folgenden Prozentgehalte an Jodat:

I.	II.	III.
62·44	62·14	61·43
	62·21	

Der berechnete Wert ist 62·82%. Wie man sieht, weichen also alle Werte[1]) davon um mehr ab, als die Versuche einer Serie untereinander.

Es bleibt zunächst noch unentschieden, ob die grössern Unterschiede für die einzelnen Präparate und die eigentümliche Abnahme beim

[1]) Die Annahme, dass die abnormen Werte mit der von Rammelsberg (Pogg. Ann. 44, 566. 1838) konstatierten Zersetzung beim Glühen unter Abgabe von Sauerstoff und Jod in Zusammenhang stehen, wäre jedenfalls unzutreffend, da Rammelsberg viele Jodate ohne Nachteil sogar bei 200° trocknete.

Aufbewahren des Salzes unter Wasser auf einer langsamen chemischen Umsetzung mit dem Wasser beruhen, oder ob sie auf eine Veränderung des Verteilungszustandes zurückzuführen sind, bezw. ob sie, wie Herr Kohlrausch meint, mit der Entfernung löslicher Verunreinigungen in Zusammenhang stehen.

45. Bleihydroxyd und Bleioxyd. Auch die Versuche, die ich in diesem Abschnitt beschreibe, haben zu keinem Abschluss geführt, sondern auf neue Fragen, für deren Beantwortung die folgenden Mitteilungen nur orientierende Bedeutung haben.

Präparat I, das ich durch Eintropfen einer Lösung von Bleiacetat in frisch destilliertes Ammoniak hergestellt hatte, ergab nach mehrtägigem Auswässern mit Leitfähigkeitswasser in einer Serie von sieben Versuchen bei 19·94°, von denen die drei ersten in dem Gefässe *D*, die anderen in dem Gefässe *C* gemacht wurden, die folgenden, um das Leitvermögen des Wassers verminderten Werte (0·976).

Tabelle 34.

1. 0·59 (123′)	2. 0·47 (48′)	3. 0·46 (72′)	4. 0·53 (25′)
5. 0·50 (10′)	6. 0·48 (10′)	7. 0·46 (10′)	

Als Mittelwert aus den Bestimmungen 2—7 ergibt sich:

$$0{\cdot}48, \quad F = 0{\cdot}01.$$

Ich teile diese Werte mit einem gewissen Vorbehalte mit, da die gesättigten Lösungen eines andern Präparates (V), das ebenfalls aus Bleiacetat und Ammoniak aber durch Vermischen der Komponenten in umgekehrter Reihenfolge hergestellt worden war, und bei dessen Auswässerung der Zutritt von Kohlendioxyd durch Abschluss mit Natronkalkröhren möglichst eingeschränkt wurde, ein rund dreimal so grosses Leitvermögen besassen (die Mittel aus zwei Versuchsreihen sind: 1·38 und 1·29). — Als dann das erste Präparat nochmals untersucht wurde, ergab es wesentlich höhere Werte als früher (1·09).

Leider konnte nicht direkt nachgewiesen werden, dass die Veränderung der Löslichkeit mit der Umwandlung in Karbonat in Zusammenhang steht, da das Auswässern mit grossen Verlusten verbunden ist, so dass schliesslich nur noch ein geringer Rest zur Verfügung stand. Die Versuche sind hier abgebrochen worden, da auch die Aufklärung der bei den Versuchen mit Bleioxyd, die ich im Anschluss hieran kurz mitteile, beobachteten Komplikationen ein näheres Eingehen erfordern.

Bei dem Versuche, Bleihydroxyd durch Fällen einer heissen Lösung von Bleiacetat mit Barytwasser herzustellen — natürlich unter Vorsichtsmassregeln, die die Bildung von Karbonat verhindern sollten —

trat, auch nachdem ich die äquivalente Menge von Barytwasser zugefügt hatte, keine dauernde Fällung ein. Vielmehr verschwand die an der Einflussstelle entstandene Fällung beim Vermischen wieder, und erst als ein grösserer Überschuss von Barytwasser hinzugegeben worden war, trat von mehrern Stellen an der Glaswand, bezw. von dem in die Flüssigkeit ragenden Trichterrohre ausgehend, eine metallisch glänzende kristallinische Abscheidung ein (IIa). Unmittelbar daran anschliessend wurde der Versuch mit dem gleichen Erfolge wiederholt. Diese Fällung (IIb) liess eine Beimengung eines amorphen (?) Stoffes erkennen und war im übrigen etwas weniger fein verteilt.

Die Löslichkeitsversuche, die ich nach mehrtägigem Auswässern mit Leitfähigkeitswasser anstellte, führten zu den folgenden Ergebnissen:

Tabelle 35.

Serie A: Präparat IIa, Leitvermögen des Wassers 0·97, Temperatur 19·96°.

1. 27·68 (299′)	2. 25·01 (183′)	3. 23·81

Mittelwert: 25·5.

Die Auflösung erfolgte ganz erheblich langsamer als in den meisten andern Fällen. Um eine Vorstellung davon zu geben, führe ich den Verlauf der Sättigung beim zweiten Versuche noch besonders an. Es wurde beobachtet:

für das Leitvermögen	23·03	24·91	25·02
nach	79′	+ 78′	+ 26′

Eine getrocknete Probe von 0·7380 g ergab bei der Überführung in Bleisulfat 0·9955 g, entsprechend 0·7324 g Bleioxyd (— 0·8 %). Eine zweite Probe von 0·3726 g ergab 0·5512 g Bleinitrat, entsprechend 0·3712 g Bleioxyd (— 0·3 %).

Serie B: Präparat IIb, Leitvermögen des Wassers 0·95, Temperatur 19·96°.

1. 29·93 (179′)	2. 29·94 (219′)	Mittelwert: 29·94.

Eine etwas später ausgeführte Bestimmung mit einem Wasser vom Leitvermögen 1·06 ergab beim ersten Aufguss, der nach 170 Minuten langem Rotieren abgebrochen wurde, 29·48; beim zweiten Aufguss wurde nach 469 Minuten 29·80 erhalten. Da das Leitvermögen beim zweiten Aufguss nach 174 Minuten ebenfalls 29·48 betrug, und da, wie man sieht, sehr nahe der frühere Wert erreicht wurde, habe ich von einem weitern Versuche abgesehen.

Von diesem Präparat wurden ebenfalls zwei Proben durch Überführen in Bleinitrat analysiert, die eine ergab aus 0·6944 g 1·0238 g Bleinitrat, entsprechend 0·6911 g Bleioxyd (— 0·5 %), die andere (der

Rest des Bodenkörpers von Serie B) 0·6837 g Bleinitrat, entsprechend 0·4604 g Bleioxyd aus 0·4661 g (— 1·4 %).

Zur Aufklärung der zwischen den beiden Präparaten beobachteten Unterschiede wurde auf dieselbe Weise eine weitere Probe (III) hergestellt, die vom 23. März bis 1. Mai unter häufiger Erneuerung des Wassers bei möglichstem Ausschluss von Kohlensäure ausgewässert wurde. Die damit ausgeführten Bestimmungen ergaben die folgenden Werte:

Serie C: Präparat III, Leitvermögen des Wassers 1·06, Temperatur 19·96°.

1. 19·6 2. 20.0

Serie D: ebenso. Mittel: $19·7 . 10^{-6}$; $F = 0·5$.

1. 20·6 2. 18·6

Zur Aufklärung des Einflusses der Natur des Bleisalzes stellte ich Präparat IV aus Bleinitrat, aber unter sonst ganz übereinstimmenden Bedingungen wie III her. Ebenso wurde das Auswässern in ganz gleicher Weise betrieben. Die damit ausgeführten Bestimmungen führten auf die Werte:

Serie E: Präparat IV, Leitvermögen des Wassers 0·85, Temperatur 19·9°.

1. 41·82 (147′) 2. 41·91 (434′) 3. 41·89 (559′)

Mittelwert: $41·87 . 10^{-6}$; $F = 0·03$.

Bei der Analyse dieses Präparats ergaben 0·5073 g 0·6102 g Bleioxalat, entsprechend einem Gehalte von 84·39 % Blei; bei einer zweiten Analyse ergaben 0·4255 g 0·5130 g Bleioxalat, entsprechend 84·59 % Blei.

Beim Erhitzen zum Glühen ergaben 0·9016 g eine Gewichtsabnahme von 0·0795 g, entsprechend 8·82 % Wasser. — Die Zahlen stimmen ziemlich gut zu dem Hydrat $(PbO)_4(H_2O)_5$, welchem 84·3 % Blei und 9·17 % Wasser entsprechen.

Endlich habe ich noch zwei Präparate, VI und VII, durch Fällen von Bleinitrat, bezw. Acetat mit Barytwasser bei Zimmertemperatur dargestellt. Nach dem Auswässern unter Abschluss gegen Kohlensäure wurden die folgenden Zahlen erhalten:

Serie F: Präparat VI, Leitvermögen des Wassers 1·10, Temperatur 19·96°.

1. 67·9 (190′) 2. 62·7 (331′)[1]

Serie G: Präparat VII, Leitvermögen des Wassers 1·10, Temperatur 19·94°.

1. 30·65 (43′) 2. 30·67 (34′) 3. 30·72 (65′)

Mittelwert: $30·68 . 10^{-6}$; $F = 0·02$

[1]) Die zwischen den beiden Bestimmungen der Serie F beobachteten Unterschiede sind jedenfalls auf eine Änderung des Verteilungszustandes zurückzuführen; denn es wurde schon während des Auswässerns eine sichtbare Veränderung bemerkt.

Das Präparat VI unterschied sich nur wenig von dem Präparat V, dagegen sehr deutlich von VII, welches eine sandige Beschaffenheit hatte.

Die Analyse von Präparat VII ergab 88·32, bezw. 88·47 % Blei. — Dem Hydrat $(PbO)_5(H_2O)_3$ entspricht ein Bleigehalt von 88·5 %.

Das Präparat VI ergab, nachdem es mehrere Monate unter Natronkalkverschluss gestanden hatte, bei der Analyse einer verhältnismässig kleinen Menge 81·2 % Blei.

Die mit den verschiedenen Präparaten erhaltenen, ziemlich widersprechenden Resultate, lassen nun doch schon einen Zusammenhang zwischen den verschiedenen Bodenkörpern vermuten. Die für die drei kristallinischen Proben beobachteten Unterschiede (IIa Serie A, IIb Serie B und III Serien C und D) führe ich nach der Beschaffenheit der Präparate auf einen verschiedenen Verteilungszustand zurück. Dass speziell III den niedrigsten Wert ergab, ist nicht überraschend, wenn man erwägt, dass beim Auswässern immer frisch ausgekochtes, also heisses Wasser aufgegossen wurde. Dadurch sind offenbar die kleinsten Kristalle gelöst worden.

Die andern Bodenkörper, das in der Kälte aus Bleiacetat mit Barytwasser gefällte Präparat (VII), ferner die aus Bleinitrat in der Kälte (VI), bezw. bei höherer Temperatur (IV) hergestellten Bodenkörper sind jedenfalls alle unbeständig gegenüber dem kristallinischen Oxyd. Dieses selbst stellt aber nach der Untersuchung von Geuther[1]), welche die Darstellungsweisen und Eigenschaften der beiden kristallinischen Formen des Bleioxyds (der gelben rhombischen und der roten tetragonalen) betrifft, noch nicht den stabilsten Zustand vor; denn das gelbe Oxyd ist unterhalb etwa 105° unbeständiger als das rote, während sich oberhalb dieser Temperatur die Beständigkeitsverhältnisse umkehren.

Die weitere Untersuchung der Beziehungen der verschiedenen Bodenkörper wird sich auch auf die Prüfung der Angabe von Geuther zu beziehen haben, dass bei den beiden kristallinischen Oxyden der Grund für die Dimorphie in der Polymerie zu suchen sei.

46. Bleikarbonat. Das Salz wurde aus mehrfach umkristallisiertem Bleiacetat hergestellt, indem in eine Lösung davon Kohlendioxyd eingeleitet und tropfenweise eine sehr verdünnte Lösung von Ammoniak zugegeben wurde. Der erhaltene feinkörnige Niederschlag wurde in der üblichen Weise ausgewässert.

Eine Probe von 0·7406 g gab 0·9170 g Bleinitrat, bezw. 0·8391 g

---

[1]) Lieb. Ann. **219**, 63 (1883).

Bleisulfat, entsprechend 0·7395, bezw. 0·7392 g Bleikarbonat (— 0·2, bezw. 0·2 %).

Zwei Vorversuche in Gefäss *C* und mit einem Wasser vom Leitvermögen 1·00 ergaben die Werte 1·22 und 1·09. — Im Anschluss hieran wurde eine eingehende Serie mit zwei verschiedenen Wasserproben vom Leitvermögen 1·335 ($f = 0·005$) und 1·006 ausgeführt mit den folgenden Ergebnissen:

Tabelle 36.

Serie A: Temperatur 19·96°.

Nummer des Versuchs	1	2	3	4
Rotationsdauer	5'	6'	6'	6'
Leitvermögen des Wassers	1·335	1·335	1·335	1·335
Leitvermögen der Lösung	2·953	2·952	2·910	2·976
Zunahme	1·618	1·617	1·575	1·645

Mittelwert: 1·614; $F = 0·014$; $f = 0·029$.

Nummer des Versuchs	5	6	7	8
Rotationsdauer	9'	11'	7'	8'
Leitvermögen des Wassers	1·006	1·006	1·006	1·006
Leitvermögen der Lösung	2·191	2·068	2·031	1·994
Zunahme	1·186	1·063	1·026	0·989

Mittelwert (5—8): 1·066; $F = 0·04$; $f = 0·085$
„ (6—8): 1·026; $F = 0·03$: $f = 0·037$.

Versuch 9: Leitvermögen des Wassers 1·335, Leitvermögen der Lösung 2·654, Zunahme 1·319.

Serie B: Temperatur 19·96°.

Nummer des Versuchs	10	11	12
Rotationsdauer	6'	6'	6'
Leitvermögen des Wassers	1·28	1·28	1·28
Leitvermögen der Lösung	2·834	2·818	2·817
Zunahme	1·554	1·538	1·537

Mittelwert: 1·54; $F = 0·006$; $f = 0·007$.

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, wurden die Versuche 1—9 mit demselben Bodenkörper und 1—4, 9 und 10—12 mit Wasser aus demselben Vorrat, 5—8 mit einem andern Wasser angestellt. Die Übereinstimmung der Versuche 1—4 ist eine ganz befriedigende, auch die der Versuche 5—8 wäre noch annehmbar, wenn der Versuch 5 nicht berücksichtigt würde. Für die ganz unverkennbare Abnahme, die keinesfalls mit der unvollständigen Sättigung in Zusammenhang zu bringen ist, können zwei Umstände massgebend sein. Entweder hat das Leitvermögen des Wassers von einem Versuche zum andern abgenommen, wie es gelegentlich (Abschnitt 24) schon beobachtet wurde, oder der Bodenkörper ist an kleinen Körnern durch Sättigen mehrerer vorher-

gehender Aufgüsse so weit erschöpft, dass von Versuch zu Versuch eine merkliche Abnahme der Korngrösse eintritt. Da diese beiden Umstände im gleichen Sinne wirken (wenn man unter der Annahme, dass keine Verbesserung des Wassers eingetreten ist, vom Leitvermögen der Lösung den ganzen vorher ermittelten Wert für das Wasser abzieht), so ist der Verlauf der Versuche 5—8 ganz gut zu verstehen.

Eine Veränderung des Wassers wurde beim Messen einer Füllung am nächsten Tage nicht bemerkt.

Dass die Veränderung der mittlern Korngrösse aber einen gewissen Anteil an dem Auftreten des Ganges hat, geht aus dem neunten Versuche hervor, der wiederum mit dem Wasser vom Leitvermögen 1·335 gemacht wurde. Das Leitvermögen der gesättigten Lösung ist in diesem Falle nicht nur kleiner wie bei den Versuchen 1—4, sondern auch wie bei den Versuchen 10—12, die unmittelbar daran anschliessend mit demselben Wasser nach neuer Beschickung des Gefässes gemacht wurden.

Zu den letztern, die untereinander wiederum ganz befriedigend übereinstimmen, ist zu bemerken, dass für das Wasser ein etwas anderer Wert angenommen worden ist, da sich, als am Nachmittag des folgenden Tages das Leitvermögen desselben Wasservorrats bestimmt wurde, als Mittel aus drei Füllungen 1·22 ($\pm$ 0·01) ergab. Nimmt man an, dass die Veränderung des Wassers stetig und nicht plötzlich erfolgt ist, so kommt man etwa zu dem Wert 1·28[1]).

Der neunte Versuch ist ganz unberücksichtigt geblieben, obwohl sich ein dem Mittel aus den Versuchen 1—4 sehr nahe kommender Wert ergibt, nämlich 1·61, wenn man den Wert 1·32 um 0·06 vergrössert, auf Grund der Annahme, dass das Leitvermögen des Wassers schon damals (zwischen dem Aufguss des Wassers für den neunten und zehnten Versuch lagen nur 90′) um so viel besser war, und ferner um 0·22, um der in den Versuchen 5—8 zum Ausdruck kommenden Änderung der Korngrösse Rechnung zu tragen[2]).

Dass die deutlich erkennbare Abnahme des Leitvermögens bei den aufeinanderfolgenden Aufgüssen der Serie A nicht auf einer analytisch

[1]) Es wird künftig möglich sein, durch die Beschaffung eines weitern Gefässes derartige Unsicherheiten zu eliminieren, da das Leitvermögen vom Wasser dann immer zu gleicher Zeit gemessen werden kann, wenn eine neue Füllung vorbereitet wird.

[2]) Dies wird nicht erörtert, um zu zeigen, dass sich auch der neunte Versuch so korrigieren lässt, dass er zu den andern stimmt, sondern der Umstand, dass sich unter bestimmten Annahmen über die Veränderung des Wassers und des Bodenkörpers eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der andern Versuche herstellen lässt, wird nur als Begründung der Zulässigkeit der Erklärung der Abweichungen bei den Versuchen 5—8 angesehen.

erkennbaren Veränderung des Bodenkörpers beruht, habe ich durch die Analyse desselben bestätigt: 0·3509 g ergaben 0·4335 g Bleinitrat, resp. 0·3967 g Bleisulfat entsprechend 0·3496, bezw. 0·3495 g Bleikarbonat (— 0·4 %).

Als Resultat der Versuche ergibt sich somit für das Leitvermögen einer bei 19·96° an Bleikarbonat gesättigten Lösung:

1.	1·02,	wenn	das	Leitvermögen	des	Wassers	1·006	beträgt
2.	(1·54)	„	„	„	„	„	1·28	„
3.	1·61	„	„	„	„	„	1·335	„

Aus diesen Zahlen ergibt sich ohne Zweifel, dass das Leitvermögen der gesättigten Lösung und damit auch der Gehalt an Bleikarbonat, und da die Unterschiede in den letztern wohl zum grossen Teile auf einen wechselnden Gehalt an Kohlensäure zurückzuführen sind, dass die Löslichkeit mit dem Gehalt des Wassers an Kohlensäure zunimmt. Darauf ist es jedenfalls zurückzuführen, dass Herr Kohlrausch (loc. cit. S. 238) für 18° wesentlich höhere und sehr stark, nämlich zwischen 1·8 und 3.10^{-6} schwankende Werte erhielt. Das Leitvermögen des angewendeten Wassers betrug zwischen 1·7 und 2.10^{-6} [1]).

Der durch die obigen Versuche angedeutete Einfluss des Gehalts an Kohlensäure auf das Leitvermögen der gesättigten Lösung soll noch weiter verfolgt werden, um dadurch Anhaltspunkte für die Ableitung der gelösten Menge und für die Beurteilung des Zustandes des gelösten Karbonats zu gewinnen (siehe Abschnitt 55).

47. Bleioxalat. Von diesem Stoff wurden zwei Präparate untersucht, die auf übereinstimmende Weise durch langsames Vermischen einer Lösung von Bleinitrat mit einer Lösung von Kaliumoxalat hergestellt worden waren. — Mit dem einen Präparat (I) machte ich zwei Versuche, zu denen ein Wasser vom Leitvermögen 0·901 verwendet wurde. Beide Versuche gaben mit einem innerhalb der Beobachtungsfehler liegenden Unterschied die Werte 1·50.

Die etwas ausführlichern Versuche mit dem Präparat II sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

---

[1]) Herr Kohlrausch hat übrigens beim Strontium- und Calciumkarbonat (loc. cit. Seite 236) sogar einen gegenteiligen Einfluss eines grössern Leitvermögens vom Wasser konstatiert; die Herren F. P. Treadwell und M. Reuter (Zeitschr. f. anorgan. Chemie **17**, 170. 1898) haben dagegen eine sehr ausgesprochene Abhängigkeit der Löslichkeit vom Gehalte des Wassers an Kohlensäure für Calcium- und Magnesiumkarbonat festgestellt.

Tabelle 37.

Serie A: Leitvermögen des Wassers 0·924, Temperatur 19·96°.

1. 1·581 (24′)	2. 1·525 (26′)	3. 1·546
4. 1·524 (34′)	5. 1·517 (27′)	

Serie B: wie bei A.

6. 1·513 (23′)	7. 1·535 (31′)

Mittelwert aus 2—7: 1·527; $F = 0{\cdot}005$; $f = 0{\cdot}012$.

Die Übereinstimmung der Versuche der beiden Serien ist eine so befriedigende, dass man die Leitfähigkeit einer an Bleioxalat gesättigten Lösung zu $1{\cdot}52 . 10^{-6}$ auf 1—2% genau ansehen darf. Die Sättigung war in allen Fällen ganz unzweideutig zu erkennen, und zwar meistens schon nach erheblich kürzerer Zeit, als die wirklichen Rotationsdauern betragen.

Der erste Versuch ist bei der Bildung des Mittelwertes unberücksichtigt geblieben, da hierbei vermutlich eine Verunreinigung beim Einfüllen eingetreten ist. Herr Kohlrausch leitet aus seinen Versuchen (loc. cit. Seite 247/48) für 18° den Wert $1{\cdot}3 . 10^{-6}$ ab. Mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten der gesättigten Lösung ergibt sich für das Leitvermögen einer bei 20° gesättigten Lösung die Zahl 1·4. Ich habe bisher von einer Wiederholung der Versuche zur Aufklärung der Abweichung abgesehen, da sich mit Rücksicht auf das Interesse in analytischer Beziehung, welches sich an die Beobachtung der so geringen Löslichkeit und an die sonstigen für die Filtration und Wägung angenehmen Eigenschaften des Bleioxalats knüpft, Herr Pollatz mit der weitern Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse beschäftigt.

Mit Bezug auf die bisherigen Versuche über die Brauchbarkeit des Bleioxalats als Bestimmungsform des Bleiions möchte ich hier nur andeutungsweise erwähnen, dass sich die auf die obige Beobachtung begründeten Erwartungen in jeder Beziehung erfüllt haben. Die Fällung des Bleiions als Oxalat lässt sich in einigen Fällen, z. B. bei der Trennung von den Ionen der Alkalimetalle für die Fällung als Bleisulfat mit Vorteil substituieren, wie ich mich durch Versuche überzeugt habe, die ich u. a. auch im Praktikum ausführen liess.

48. Bleisulfat. Die Leitfähigkeitsbestimmungen mit diesem Stoff wurden an zwei Präparaten ausgeführt, die beide durch langsames Vermischen äquivalenter Mengen von Bleinitrat und Kaliumsulfat hergestellt wurden, und zwar das eine (I) bei Zimmertemperatur (am 10 März), das andere (II) bei etwa 80° (am 8. Juni). Das Auswässern geschah in der üblichen Weise. Die Serien A und B wurden mit dem Präparat I angestellt.

Die nächsten Versuche, die ich hier anführe, sollen die oben (Abschnitt 10) erwähnte Tatsache illustrieren, dass sich die ungenügende Auswässerung der Elektroden ganz deutlich zu erkennen gibt, so dass man den normalen Verlauf einer Versuchsreihe gleichsam als einen Beweis für die hinreichende Eliminierung jener Fehlerquelle ansehen darf, da Kompensation nicht gut eintreten kann. Denn die etwa noch mögliche Erscheinung, dass der in das Gefäss gebrachte Bodenkörper nach mehrern Aufgüssen an kleinen Körnern erschöpft wird, würde sich in gleichem Sinne geltend machen. Bei Ausführung der folgenden Serie in dem Gefässe *D*, das erst am vorhergehenden Tage zu Versuchen mit Thalliumbromat verwendet worden war (siehe Abschnitt 35), war die Sättigungsgrenze viel weniger scharf zu erkennen, und die angenommenen Endwerte aufeinanderfolgender Aufgüsse zeigten nach Massgabe der „Verbesserung" der Elektroden während der Versuche eine zunehmende Verminderung des verschlechternden Einflusses.

Tabelle 38.

Serie A: Die mit einem Wasser vom Leitvermögen 1·03 und bei 19·94° ausgeführten Versuche ergaben folgende Endwerte:

1. 39·59	2. 39·38	3. 38·60	4. 37·81 . 10^{-6}
5. 37·47	6. 37·43	7. 37·38	8. 37·28 . 10^{-6}

Wahrscheinlich hat sich über den oben erwähnten Einfluss noch der der Abnahme der Korngrösse superponiert. Denn eine am nächsten Tage nach weiterm 17 stündigen Auswässern der Elektroden ausgeführte Serie ergab einen höhern Anfangswert, und schon vom dritten Versuche ab zeigten die Ergebnisse keinen ausgesprochenen Gang mehr, wie auch die Sättigungsgrenze schärfer zu erkennen ist.

Serie B: Leitvermögen des Wassers 1·01; Temperatur 19·9°.

1. 37·62 (5')	2. 37·04 (5')	3. 37·14 (6')	4. 37·04 (11')
5. 37·14 (6')	6. 36·97 (6')	7. 36·95 (6')	

Mittelwert aus 2—7: 37·05; F = 0·033; f = 0·081.

Um mich von der Richtigkeit dieser Werte zu überzeugen, wiederholte ich nach rund drei Monaten die Versuche mit dem Präparat I und schloss daran die Versuche mit dem Präparat II und ferner mehrere Versuchsreihen bei 25°, die ich in der folgenden Tabelle mitteile.

Tabelle 39.

Serie C: Präparat I, Leitvermögen des Wassers 1·14, F = 0·005, Temperatur 19·95°.

1. 36·30 (30')	2. 36·30 (35')	3. 36·27 (28')

Mittelwert: 36·29; F = 0·01; f = 0·02.

Serie D: Präparat II, Leitvermögen des Wassers 1·14, Temperatur 19·94°.

1. **35·33** (25') 2. **35·18** (70') 3. **35·14** (45')
4. **35·11** (31') 5. **35·11** (30')

Mittelwert: 35·17; $F = 0·04$; $f = 0·09$.

Serie E: Präparat I, Leitvermögen des Wassers 1·26, $F = 0·004$, Temperatur 24·95°.

1. 42·19 (50') 2. 41·79 (46') 3. 41·91 (55')

Mittelwert: 41·96; $F = 0·12$; $f = 0·20$.

Serie F: Präparat II, Leitvermögen des Wassers 1·26, Temperatur 24·95°.

1. 40·88 (24') 2. 40·70 (42') 3. 40·76 (33') 4. 40·75 (15')

Mittelwert: 40·77; $F = 0·04$; $f = 0·08$.

Serie G: Präparat I, Leitvermögen des Wassers 0·873, $F = 0·003$, Temperatur 24·9°.

1. 40·18 (39') 2. 40·20 (59')

Mittelwert: 40·19; $F = 0·01$; $f = 0·014$.

Serie H: Präparat II, Leitvermögen des Wassers 0·873, Temperatur 24·95°.

1. 40·75 (97') 2. 40·62 (30') 3. 40·65 (49') 4. 40·53 (45')

Mittelwert: 40·63; $F = 0·05$; $f = 0·09$.

Wie man sieht, wurde bei diesen Versuchen eine bessere Übereinstimmung erzielt wie früher, und die einzelnen Serien lassen keinen ausgesprochenen Gang erkennen. Ferner sind die mit dem Präparat I erhaltenen Werte um 2·1 % niedriger als die frühern, dagegen um 3·1 % höher wie die mit dem Präparat II erhaltenen Resultate.

Bei 25° ist das Verhältnis zwischen den beiden Leitfähigkeitswerten (1·021) ziemlich dasselbe wie das bei 19·06° (1·032). Der Grund für den Unterschied der Löslichkeit ist leicht einzusehen, wenn man sich vergegenwärtigt, dass das erste Präparat in der Kälte, das zweite bei höherer Temperatur gefällt wurde. Denn bekanntlich wandeln sich die zunächst gebildeten kleinen Körner bei höherer Temperatur sehr viel rascher in grössere um wie in der Kälte.

Die Abnahme der Löslichkeit bei Präparat I (vergl. die Serien B und C) kann durch zwei Umstände bedingt sein, nämlich entweder durch die Beseitigung mit gefällter löslicher Salze oder durch eine langsam erfolgende Veränderung der Korngrösse. Diesem letztern Umstande ist nach dem mit Bezug auf die Serie B gemachten Andeutung und mit Rücksicht darauf, dass das Wasser über dem Vorrat von Bleisulfat nur gelegentlich erneuert wurde, wahrscheinlich der grössere Anteil zuzuschreiben.

Um den Einfluss der Veränderung der Korngrösse noch etwas deutlicher zu erkennen, habe ich einen Teil der Fällungen I und II einige Stunden mit Wasser im Wasserbade erhitzt, wobei eine deutlich erkennbare

Vergrösserung eintrat, und zwar beim Präparat I rascher als beim Präparat II. Nach dieser Behandlung sind die Serien G und H ausgeführt worden. Wie man sieht, hat sich das Leitvermögen der an beiden Bodenkörpern gesättigten Lösungen jetzt umgekehrt und ist 0·989. Da man kaum Grund hat anzunehmen, dass dies mit einer stärkern Beseitigung von leichter löslichen Verunreinigungen bei Präparat I zusammenhängt, so wird man schliessen dürfen, dass sich bei I noch etwas grössere Körner gebildet haben wie bei II.

Aus den von Herrn Kohlrausch für Bleisulfat (loc. cit. Seite 232) angegebenen Zahlen findet man durch Interpolation für 19·95° 34·80, für 25° $39{\cdot}92.10^{-6}$. Die letztere stimmt mit der für das Präparat I nach Vergrösserung des Korns gefundenen ganz befriedigend überein. Multipliziert man die für I bei 19·96° erhaltene Zahl: 36·29 mit dem Verhältnis 40·19/41·96 — um sie auf die entsprechende Korngrösse zu reduzieren —, so ergibt sich 34·76; für II findet man entsprechend 35·17.40·63/40·77 = 35·05, also eine nur um 0·7 % höhere Zahl als die von Kohlrausch.

49. Bleiphosphat. Das zu den Versuchen verwendete Bleiphosphat wurde aus Bleiacetat mit Natriumphosphat gefällt und auf verschiedene Weise, nämlich die eine Portion (I) durch Einleiten von Wasserdampf, die andere in der gewöhnlichen Weise durch Dekantieren (II) ausgewaschen. Es möge vorausgeschickt werden, dass Bleiphosphat zu derartigen Versuchen sehr ungeeignet ist, da es wegen der feinen Verteilung sich nur langsam zu Boden setzt, so dass der Stopfen erst einige Zeit, nachdem das Wasser aufgegossen worden ist, in das Gefäss eingesetzt werden kann. Da damit Gelegenheit zur Aufnahme von Verunreinigungen gegeben ist, so werden die bei den folgenden Versuchen bemerkbaren Schwankungen verständlicher.

Eine Versuchsreihe, die ich mit einem Wasser vom Leitvermögen 1·039, $f = 0{\cdot}012$, in Gefäss D ausführte, ergab die folgenden Werte:

Tabelle 40.

1. 0·55 (24') 2. 0·31 (15') 3. 0·23 (12').

Zu den folgenden Aufgüssen, wobei sich

4. 0·20 (15'), bezw. 5. 0·113 (15')

ergab, benutzte ich ein Wasser, dessen Leitvermögen vor und nach den Versuchen bestimmt und zu 1·222, $f = 0{\cdot}005$, gefunden wurde.

Eine zweite, unmittelbar an die obige angeschlossene Serie mit demselben Wasser ergab:

Tabelle 41.

1. 0·139 (15') 2. 0·080 (15') 3. 0·130 (20').

Die Versuche mit dem durch Dekantieren ausgewaschenen Präparate und einem Wasser vom Leitvermögen 1·207, $f = 0{\cdot}012$ ergaben:

1. 0·177 (15') 2. 0·108 (18') 3. 0·139 (15')
4. 0·164 (15') und 5. 0·120 (15').

Die Bestimmungen 1. und 2. wurden mit derselben Füllung gemacht, für 3. 4. und 5. wurde der Bodenkörper jedesmal erneuert:

Das Mittel aus den Versuchen mit I. ist 0·13 $F = 0{\cdot}02$, wobei von den ersten drei Bestimmungen abgesehen wird, die vermutlich durch die Abgabe von Ionen durch die Elektroden entstellt sind; denn am vorhergehenden Tage waren Bestimmungen mit dem leichter löslichen Silberphosphat (siehe Abschnitt 29) gemacht worden.

Aus den Versuchen mit II. ergibt sich als Mittelwert 0·14, $F = 0{\cdot}01$, Temperatur $= 19{\cdot}95^0$.

Mit Rücksicht auf den bereits oben erwähnten Umstand und auf die Unsicherheit, die in die abgeleiteten Zahlen (siehe Abschnitt 51) kommt, habe ich von der Fortsetzung der Versuche abgesehen und ebenso von solchen mit Ferriphosphat (welches sich noch viel langsamer absetzt), die ich zur Illustration des Einflusses der Gleichwertigkeit der Ionen eines Salzes auf die Löslichkeit geplant hatte.

IV. Reduktion der Leitvermögen auf Konzentrationen und Mengen.

50. Beweglichkeiten. Die Ableitung der Konzentrationen der Ionen und der Gesamtmenge aus dem Leitvermögen geschieht bekanntlich mit Hilfe der Beweglichkeiten der einzelnen Ionen. Von den bei dieser Rechnung in den einzelnen Fällen befolgten Grundsätzen wird an späterer Stelle die Rede sein, hier sollen zunächst nur die Werte für Beweglichkeiten angegeben werden, die der Rechnung zu Grunde gelegt werden. Wenn keine nähere Angabe gemacht wird, beziehen sich die folgenden Zahlen auf 18^0.

Kationen. Für Silberion gibt Herr Kohlrausch in seiner neuesten diesbezüglichen Mitteilung[1]) den Wert 54·02 an, im vorhergehenden Jahre[2]) 54·7 und 1898 55·7[3]). — Aus der Überführungszahl von Berliner[4]) für $18{\cdot}5^0$ 0·474 und dem Leitvermögen des Silbernitrats

[1]) Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin **26,** 572 (1902).
[2]) Ebenda **42,** 1031 (1901).
[3]) F. Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen, Seite 201.
[4]) Diese Zeitschr. **37,** 694 (1901).

nach Kohlrausch und v. Steinwehr[1]) bei unendlicher Verdünnung und 18° (115·8) ergibt sich der Wert 54·46.

Die aus den Versuchen der Herren Nernst und Löb[2]) für die Beweglichkeit des Silberions bei 25° abgeleitete Zahl 59·1 [3]) (in alten Einheiten) führt nach Reduktion auf neue Einheiten[4]) (Faktor 1·069) auf die Beweglichkeit 54·45 bei 18°, wenn man den Temperaturkoeffizienten mit Kohlrausch zu 0·0229 annimmt. Es ist indessen zu beachten, dass das Leitvermögen einer Silbernitratlösung bei 18 und 25° und unendlicher Verdünnung nach den neuesten Versuchen 115·8, bezw. 133·3 ($\alpha = 0·0216$, Kohlrausch loc. cit. Seite 577, gesetzt) ist, während von Nernst und Löb (loc. cit. Seite 961) dafür 124·2 (in alten Einheiten) zu Grunde gelegt wird. Die Beweglichkeiten bei 25° (in alten Einheiten) 59·1, bezw. bei 18° (in neuen Einheiten) 54·45 sind mit Rücksicht darauf mit den Quotienten 124·7/124·2, bezw. 115·8/115·4 zu multiplizieren. Die entsprechenden Werte wären also dann: 59·3, bezw. 54·7.

Der (aus den Zahlen für 25° abgeleitete) Wert für 18° ist mit der Unsicherheit des Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeit des Silberions (Kohlrausch loc. cit. Seite 1030) behaftet.

Ich nehme daher für die Beweglichkeit des Silberions bei 18° den Wert 54·5 an, der auch im Hand- und Hilfsbuch von Ostwald-Luther (Seite 415) angegeben ist[5]).

Für Thalloion nehme ich den von Herrn Kohlrausch in seiner letzten Mitteilung (loc. cit. Seite 574) angegebenen Wert 66·0 mit dem Temperaturkoeffizienten 0·0215 an,

für Bleiion den ebenda genannten Wert 61·5 mit dem Temperaturkoeffizienten 0·0243,

für Calciumion nach den Messungen von Hulett[6]) 52·0 und setze den Temperaturkoeffizienten gleich dem des Baryumions 0·0238.

Für die Beweglichkeit des Wasserstoffions nehme ich den in neuester Zeit von den Herren Noyes und Sammet[7]) angegebenen Wert 340 bei 20° an.

---

[1]) Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin **26,** 581 (1902).

[2]) Diese Zeitschr. **2,** 948 (1888).

[3]) Diese Zahl ist den Berechnungen in Ostwalds Lehrbuch der allgemeinen Chemie zu Grunde gelegt.

[4]) F. Kohlrausch, Holborn und Dieselhorst, Wied. Ann. **64,** 452 (1898).

[5]) Die Annahme der einzelnen Werte begründe ich so eingehend, um die Beurteilung der Genauigkeit der damit abgeleiteten Zahlen zu erleichtern.

[6]) Diese Zeitschr. **42,** 581 (1903).

[7]) Diese Zeitschr. **43,** 72 (1903).

Anionen. Für das Chlorion nehme ich den von den Herren A. A. Noyes und Sammet (loc. cit. Seite 72) aus den genauesten Bestimmungen der Überführungszahl des Chlorions und dem Leitvermögen von Kaliumchlorid berechneten Wert 65·7 an, der von der neuesten Angabe von Herrn Kohlrausch (65·44) nur um 0·4 % abweicht, den Temperaturkoeffizienten zu 0·0216.

Die Beweglichkeit des Bromions gibt Herr Kohlrausch zu 67·63 an, während sich aus den Überführungsversuchen von den Herren Bogdan und Oppenheimer[1]) bei 18° mit Kalium- und Natriumbromid und den Leitfähigkeitsmessungen der Herren Kohlrausch und v. Steinwehr[2]) die Werte 66·7, bezw. 67·5 ergeben. Ich nehme 67·2 an und als Temperaturkoeffizienten 0·0215.

Jodion hat nach Kohlrausch die Beweglichkeit 66·4 mit dem Temperaturkoeffizienten 0·0213.

Rhodanion 56·63, bezw. 0·221.

Über die Beweglichkeit des Cyanions liegen noch ganz ungenügende Angaben vor. Die übliche Ableitung aus dem Leitvermögen der Alkalisalze ist hier nicht nur infolge der Hydrolyse erschwert, sondern es ist auch zweifelhaft, welcher Wert den Leitfähigkeitsmessungen beizumessen ist. Es lässt sich daher keine genauere als schätzungsweise Angabe über diese Zahl machen. — Nimmt man den von Herrn Bredig[3]) aus dem Leitvermögen des Kaliumcyanids abgeleiteten Wert (73·5) an, und den Temperaturkoeffizienten zu 0·022, so ergibt sich nach Multiplikation mit 1·066 (loc. cit. Seite 453) die Beweglichkeit bei 18° zu 67·9. Aus zwei Überführungsversuchen von Herrn Hittorf[4]), die für die ziemlich verschiedenen Verdünnungen 0·5, bezw. 6 die Überführungszahl 0·45, bezw. 0·47 ergeben, und der Beweglichkeit des Kaliumions (64·67) leitet sich dagegen die Beweglichkeit 55·1 ab. Da nach bekannten Erfahrungen[5]) die Beweglichkeit eines Ions durch Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel (S_2O_3'' wandert schneller als SO_4''), bezw. durch Anhäufung von Schwefel (S_4O_6'' hat eine grössere

---

[1]) Diese Zeitschr. **37**, 686 (1901).

[2]) Das Leitvermögen für Natriumbromid ist aus dem des Kaliumbromids durch Verminderung um den Mittelwert der Unterschiede im Leitvermögen von Kalium- und Natriumnitrat, von Kalium- und Natriumchlorid und von Kalium- und Natriumfluorid (20·95) berechnet worden.

[3]) Diese Zeitschr. **13**, 232 (1894).

[4]) Ostwalds Klassiker **23**, 35.

[5]) Ostwald, Lehrbuch (2. Aufl.) II, 677. — Bredig, Diese Zeitschr. **13**, 257 und 270 (1894).

Beweglichkeit als S_2O_6'') erhöht wird, so erscheint es berechtigt, vorläufig den niedrigern Wert abgerundet zu 56 anzunehmen, ohne dass irgend etwas näheres über die mutmassliche Genauigkeit gesagt werden kann[1]).

Die Beweglichkeit des Silbercyanions lässt sich auf die gleiche Weise ableiten. Nach Herrn Bredig (loc. cit. Seite 233) ist die Beweglichkeit bei 25° 46·5, woraus sich nach Reduktion auf neue Einheiten für 18° ($\alpha = 0{\cdot}024$ gesetzt) 42·4 berechnet. Nach einem Überführungsversuch mit Kaliumsilbercyanid (Hittorf loc. cit. Seite 75) ergibt sich dagegen die Beweglichkeit bei 18° zu 44·2. Da offenbar keine von den beiden Zahlen einen Vorzug vor der andern verdient nehme ich als vorläufigen Wert das Mittel zu 43·3 an.

Für Bromation nehme ich den neuerdings von Herrn Kohlrausch (loc. cit. Seite 587) angegebenen Näherungswert 46·2 an, und für Jodation 33·9 mit den bezw. Temperaturkoeffizienten 0·0224 und 0·0234.

Die entsprechenden Werte für Hydroxylion sind 174, bezw. 0·0180.

Für die Berechnung der Beweglichkeit des Karbonations sind die experimentellen Grundlagen ebenfalls sehr mangelhaft. Herr Kohlrausch gibt dieselbe annähernd zu 70 an, während aus den wegen der Hydrolyse korrigierten Leitfähigkeitswerten des Dinatriumkarbonats von Herrn Bredig (loc. cit. Seite 226) für 25° 65 abgeleitet wird. Durch Reduktion auf 18° ($\alpha = 0{\cdot}027$) und nach Multiplikation mit 1·069 (loc. cit. Seite 412) ergibt sich 58·4. — Aus den Überführungsversuchen mit Kalium-, bezw. Natriumkarbonat von Kuschel[2]) und den um sechs Einheiten nach den Regeln von Bredig (loc. cit. Seite 198) vergrösserten Leitfähigkeitswerten für diese Stoffe, welche von Kohlrausch und Holborn (Seite 159) angegeben sind, berechnen sich die bezw. Überführungszahlen 58·4 und 65·4. — Legt man dagegen der Berechnung die Überführungszahlen der drei Karbonate: des Kaliums, des Natriums und Lithiums, und die Beweglichkeiten der entsprechenden Ionen nach

---

[1]) Herr Bredig betont besonders, dass nach den damaligen Erfahrungen kein Fall bekannt war, dass Addition von Schwefel das Gegenteil bewirkt hätte. Eine Nachprüfung der für die Beweglichkeit des Cyanions benutzten Daten wäre daher auch in dieser Beziehung von Interesse.

[2]) Da sich die Fehler, die in die so ermittelten Leitfähigkeiten infolge des Umstandes gelangen, dass die dort gegebenen Zahlen auf 25° sich beziehen und in alten Einheiten ausgedrückt sind, während ich sie auf Daten anwende, die für 18° gelten und in neuen Einheiten ausgedrückt sind, zum Teil aufheben, kommt in diese Zahlen keine hier in Betracht kommende Ungenauigkeit.

Kohlrausch (64·67, 43·55 und 33·44) zu Grunde, so ergeben sich die bezw. Werte 42·6, 45·3 und 47·7.

Ich benutze für die Berechnung der Löslichkeit des Bleikarbonats die abgerundete Zahl 60. Die Unsicherheit derselben ist schliesslich gegenwärtig von geringerer Bedeutung (vergl. den Abschnitt 55) da wegen des Einflusses der gelösten Kohlensäure eine weitere Unsicherheit hinzukommt. Aus dem Obigen ergibt sich aber, dass eine Ergänzung und Nachprüfung der für die Ableitung der Beweglichkeit des Karbonations erforderlichen Daten sehr erwünscht ist.

Für die Beweglichkeit des Oxalations nehme ich den von Herrn Kohlrausch (K. u. H.) zu 63 angegebenen Wert an. Der Temperaturkoeffizient ergibt sich aus diesem Wert und dem von Herrn Bredig (loc. cit. Seite 236) für 25° abgeleiteten und auf neue Einheiten (Faktor 1·066) bezogenen: 75·8 zu 0·029.

Die Beweglichkeit des Sulfations wird von Herrn Kohlrausch in der letzten Abhandlung zu 68·7 angegeben, im vorhergehenden Jahre zu 69·0 und 1898 zu 69·7, während Herr Noyes[1]) aus sehr sorgfältigen Bestimmungen der Überführungszahl des Sulfations für Kaliumsulfat bei 25° und dem Leitvermögen bei 18° den Wert 68·3 ableitet. Ich nehme diesen Wert an und den Temperaturkoeffizienten zu 0·0227 (Kohlrausch loc. cit. Seite 574).

Phosphation. Über die Beweglichkeit des Phosphations liegen keine direkten Angaben vor, und man ist daher zunächst auf eine Schätzung dieses Wertes angewiesen. In dieser Beziehung ist eine kürzlich von Herrn Wegscheider[2]) hervorgehobene Beziehung zwischen den Wanderungsgeschwindigkeiten von Ionen gleicher Atomzahl aber verschiedener Wertigkeit, bezw. zwischen den ein- und zweiwertigen Ionen einer zweibasischen Säure, die sich also um ein Verbindungsgewicht Wasserstoff unterscheiden, von besonderm Interesse. Das Verhältnis ist nach der Zusammenstellung von Bredig für eine ziemlich grosse Reihe von Anionen organischer Säuren mit ziemlich verschiedenem Molekulargewicht, die der ersten Gruppe angehören, im Mittel 1·78 und für eine Gruppe des zweiten Typus 1·81. Für die Ionen HPO_4'' und H_2PO_4', bezw. $HAsO_4''$ und H_2AsO_4' ist das entsprechende Verhältnis nur wenig verschieden, nämlich 1·64, bezw. 1·72.

Des weitern hat sich ergeben, dass das aus Beobachtungen abgeleitete Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten mehr- und einwertiger Ionen von gleicher Atomzahl mit zunehmender Anzahl der

[1]) Diese Zeitschr. **36**, 63 (1901).

[2]) Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch. in Wien **101**, 10 (1902).

Ladungen von dem (unter der Annahme, dass der Reibungswiderstand von der Ladung unabhängig ist, und dass n-wertige Ionen einen n-mal so grossen Antrieb erfahren wie einwertige) berechneten Verhältnis zunehmend abweicht. Die entsprechenden Verhältnisse sind 1·78, 2·42, 2·80, 3·43 statt 2, 3, 4, 5.

Mit Rücksicht auf den Umstand, dass das mittlere Verhältnis für die beiden obengenannten anorganischen Anionen etwas kleiner als 1·78 ist, nehme ich an, dass das Ion PO_4''' eine 2·3mal so grosse Beweglichkeit hat wie das Ion H_2PO_4'. Nach Reduktion auf neue Einheiten ergibt sich somit die Beweglichkeit bei 25° zu 33·5 . 2·3 . 1·069 = 82·3. Nimmt man den Temperaturkoeffizienten zu 0·02 an, so ergibt sich die Beweglichkeit bei 20° zu rund 75.

Die mit Hilfe der angegebenen Temperaturkoeffizienten berechneten Beweglichkeiten für 20° mögen hier nochmals zusammengestellt werden.

Tabelle 42.

$Ag^{\cdot}$	$H^{\cdot}$	$Tl^{\cdot}$	$^1/_2\,Ca^{\cdot\cdot}$	$^1/_2\,Pb^{\cdot\cdot}$	
57·0	340	68·8	54·5	64·5	
Cl'	Br'	J'	CNS'	CN'	$Ag(CN)_2'$
68·5	70·1	69·2	59·1	58·5	45·4
BrO_3'	JO_3'	OH'	$^1/_2\,CO_3''$	$^1/_2\,C_2O_4''$	
48·3	35·5	180·2	63	66·7	
		$^1/_2\,SO_4''$	$^1/_3\,PO_4'''$		
		71·4	75		

51. Beziehung zwischen Leitvermögen und Ionenkonzentration. Die Ableitung der Konzentration der Ionen eines Salzes in der gesättigten Lösung aus dem Leitvermögen gründet sich auf die Beziehung:

$$(l_A + l_K) . Ci = \mathrm{k},$$

in welcher Ci die Zahl der in der Volumeneinheit (ccm) enthaltenen g-Äquivalente der Ionen, k das spezifische Leitvermögen und l_A, bezw. l_K die Beweglichkeiten des Anions, bezw. Kations bei unendlicher Verdünnung bedeuten. Die Konzentration der Ionen lässt sich somit bis auf einige Einschränkungen, die sogleich erwähnt werden sollen, mit der durch die Unsicherheit in den Werten von l_A und l_K gegebenen Genauigkeit bis zu der Grenze zu ermitteln, bis zu welcher das Leitvermögen überhaupt als ein Mass der Ionenkonzentration angesehen werden darf.

Von den erwähnten Einschränkungen ist in erster Linie die Hydrolyse zu nennen, die einen grössern Wert für das Leitvermögen ergibt, da beispielsweise beim Thallochlorid infolge der Reaktion:

$$Tl^{\cdot} + H_2O \rightleftarrows Tl(OH) + H^{\cdot}$$

für ein Thalloion, das verschwindet, ein fünfmal so leicht bewegliches Wasserstoffion besteht. Die Folge dieser Störung würde also sein, dass sich für die Ionenkonzentration ein zu hoher Wert ergibt, wenn man nicht die Summe der Beweglichkeiten um einen bestimmten Bruchteil erhöht oder das Leitvermögen verkleinert. Die Fälle, in denen dieser störende Umstand eine grössere Bedeutung gewinnt, z. B. bei schwer löslichen Karbonaten, lassen sich aber einigermassen beurteilen; dagegen fehlt es für die Berücksichtigung bei der Berechnung der Konzentration noch an den ausreichenden experimentellen Grundlagen. Tritt die Hydrolyse, wie wohl bei den meisten der untersuchten binären Salze mit einwertigen Ionen, nur in geringem Umfange ein, so beträgt der mit der Vernachlässigung verbundene Fehler kaum mehr als einige %[1].

Eine andere damit verwandte Frage ist die, ob es in jedem Falle zulässig ist, das Leitvermögen des Wassers einfach mit dem ganzen Betrage abzuziehen und anzunehmen, dass das um den reziproken Widerstand des Wassers verminderte Leitvermögen der Lösung ein Mass für die dissociierte Menge des gelösten Stoffes ist. Unter Hinweis auf die diesbezüglichen Versuche von Herrn Kohlrausch[2]) möge hierzu bemerkt werden, dass die Fälle, in denen eine stärkere Wechselwirkung des gelösten Stoffs mit der im Wasser vorhandenen Kohlensäure und damit eine Abweichung von der Summation (auch in nicht gesättigten Lösungen) eintritt, sich schon ziemlich sicher beurteilen lassen. Mit einer gewissen Annäherung wird es nach Erweiterung der entsprechen-

---

[1]) Um eine Vorstellung von der Grösse dieses Einflusses zu geben, möge die folgende Berechnung durchgeführt werden. Macht man die willkürliche Annahme, dass Thallochlorid bei der Sättigungskonzentration zu 0·1, 0·5, bezw. 1 % hydrolysiert wäre, so ist, da der Hydrolysegrad auf die gesamte gelöste Menge bezogen wird, die Beweglichkeit des Thalloions 68·8 um (340 — 68·8) . 0·0011, bezw. 0·0055, bezw. 0·011 zu vergrössern, d. i. also um 0·3, 1·5, bezw. 2·9. Die damit abgeleiteten Ionenkonzentrationen sind: 0·01221, 0·01210, bezw. 0·01199, so dass danach der ohne Berücksichtigung der Hydrolyse berechnete Wert (0·01224) um 0·2, 1, bezw. 2 % zu hoch wäre. Da der Hydrolysegrad mit zunehmender Verdünnung stark zunimmt, können allerdings die Fehler bei der Konzentrationsberechnung viel grössere Beträge erreichen. Z. B. entsprechen den oben angenommenen Hydrolysegraden in einer tausendmal so verdünnten Lösung annähernd die Werte 26, 76, bezw. 97 %, und die bei der Berechnung der Konzentrationen entstehenden Fehler betragen 34, bezw. 60, bezw. 66 %. Ein Blick auf die Tabelle, die Herr Walker (Diese Zeitschr. **32**, 137. 1900) zusammengestellt hat, lässt erkennen, dass die willkürlich angenommenen Werte viel zu hoch sind. Nur bei einzelnen Salzen, wie bei Bleioxalat, Bleisulfat, -karbonat, Silber- und Bleiphosphat erreichen die aus der vorläufigen Vernachlässigung der Hydrolyse erwachsenden Fehler jedenfalls mehrere Prozente.

[2]) Wied. Ann. **26**, 190 (1885).

den experimentellen Grundlagen jedenfalls möglich sein, auch diesem Umstande nötigenfalls Rechnung zu tragen. Es kommt dabei der günstige Umstand hinzu, dass bei besser leitenden Lösungen, wo also jene Annahme jedenfalls seltener zutrifft, das Leitvermögen des Wassers viel weniger ins Gewicht fällt, während in dem Masse als das Leitvermögen des Wassers am Leitvermögen der Lösung einen grössern Anteil hat, die Umsetzung verhältnismässig geringer ist.

Ein weiterer Umstand, der sich bei der Berechnung der Ionenkonzentrationen noch viel störender geltend machen kann, ist bei Elektrolyten mit ungleichwertigen Ionen, die bekanntlich stufenweise zerfallen, zu berücksichtigen. So würde z. B. bei Bleichlorid die unmittelbare Anwendung der oben erwähnten Beziehung nach der Untersuchung des Herrn v. Ende[1]) zu ganz fehlerhaften Werten für die Ionenkonzentration führen. — In allen diesen Fällen ist, ganz abgesehen von der Schwierigkeit, dass man keine genügenden Anhaltspunkte für die Annahme von Beweglichkeiten zur Schätzung der Gesamtionenkonzentration hat, besonders zu bedenken, dass die Kenntnis der Gesamtkonzentration auch nicht viel leisten kann. Denn die Anwendungen der Löslichkeitsgesetze gründen sich immer auf die Kenntnis der Konzentration bestimmter Ionen. Die durch den stufenweisen Zerfall der einzelnen Elektrolyte bedingten Schwierigkeiten betreffen also die Salze: Silberoxalat, Silberphosphat, Thallooxalat, die Bleihalogenide, Bleibromat, Bleijodat, Bleihydroxyd und Bleiphosphat. In den Anmerkungen zu Tabelle 43 (Abschnitt 53) wird die Art der Berechnung in den einzelnen Fällen noch näher mitgeteilt und begründet werden.

Aus den Ionenkonzentrationen sind die Löslichkeitsprodukte (Lp.) gebildet worden; für Elektrolyte mit zwei einwertigen Ionen ist dasselbe gleich dem Quadrat der Ionenkonzentration, für Elektrolyte mit zwei zweiwertigen Ionen gleich dem Quadrat der halben Ionenkonzentration, für Elektrolyte mit zwei ein- und einem zweiwertigen Ion gleich dem Produkt des Konzentrationenquadrats und der halben Konzentration des zweiwertigen Ions. Für Silberphosphat ist das Löslichkeitsprodukt $= \frac{Ci^4}{3}$, für Bleiphosphat, da $Lp = C^3_{Pb^{\cdot\cdot}} \times C^2_{PO_4'''}$, und $C_{Pb^{\cdot\cdot}} = \frac{Ci}{2}$, $C_{PO_4'''} = \frac{Ci}{3}$, $Lp_{Pb_3(PO_4)_2} = \frac{Ci^5}{72}$. Mit Bezug auf die weitere Verwertung der Löslichkeitsprodukte sei nachdrücklich betont, dass die Konzentrationen in Verbindungs-, bezw. Formelgewichten ausgedrückt sind.

---

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **26**, 129 (1900).

52. Beziehung zwischen Leitvermögen und Gesamtkonzentration. Die Ableitung der Gesamtkonzentration in g-Äquivalenten η (im ccm) mit Hilfe der Gleichung:

$$\eta = \frac{k}{l_A + l_K}$$

(l_A, bezw. l_K bedeuten die der betreffenden Konzentration entsprechenden und damit veränderlichen Beweglichkeiten) ist mit noch etwas grösserer Ungenauigkeit verbunden, weil zu den für die Berechnung der Ionenkonzentration in Betracht kommenden Unsicherheiten noch die weitere über den Betrag der Dissociation hinzukommt. Denn die Beweglichkeiten bei unendlicher Verdünnung stehen mit denen, die einer bestimmten Konzentration entsprechen, in der Beziehung: $l_A + l_K / l_{A\infty} + l_{K\infty} = x$ (x = Dissociationsgrad).

Es existieren allerdings auch in Bezug auf die Änderung der Beweglichkeit mit der Verdünnung Regelmässigkeiten, wie sie z. B. von Herrn Kohlrausch[1]) in der Form von übereinstimmenden Unterschieden zwischen den Beweglichkeiten bei unendlicher Verdünnung und den bestimmten Verdünnungen entsprechenden Beweglichkeiten für verschiedene, durch die Wertigkeit der Ionen eines Salzes gegebene Salztypen empirisch ermittelt worden sind[2]). Die für die verschiedenen Verdünnungen ermittelten Werte, um die speziell die Beweglichkeiten einwertiger Anionen und Kationen (bei unendlicher Verdünnung) zu verkleinern sind, gelten zunächst für 18°; ich habe dieselben mit dem mittlern Temperaturkoeffizienten 0·022 auf 20° umgerechnet. — Die Berechtigung hierzu ist durch die von Herrn Déguisne[3]) festgestellte Tatsache gegeben, dass die Temperaturkoeffizienten dieser Salze, welche die Änderung der Dissociation und der Beweglichkeit mit der Temperatur umfassen, sich für die in Betracht kommenden Konzentrationen mit der Verdünnung in übereinstimmender Weise ändern und selbst so wenig verschieden sind, dass diese Verschiedenheit bei einem Temperaturunterschied von zwei Grad für die Differenz ganz belanglos ist. Ob man den Temperaturkoeffizienten zu 0·02 oder zu 0·025 annimmt, bedingt z. B. nur einen Unterschied von 0·01 der Differenz, um die die Beweglichkeiten zu verkleinern sind.

---

[1]) Wied. Ann. **66**, 785 (1898).

[2]) Das umgekehrte Verfahren, vom Leitvermögen bei gegebener Verdünnung auf das Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung zu extrapolieren, ist bereits von Herrn Ostwald (Diese Zeitschr. **2**, 840. 1888) und Herrn Bredig (Diese Zeitschr. **13**, 198. 1894) angewandt worden.

[3]) Dissertation, Strassburg 1895.

Mit dem Koeffizienten $\alpha = 0{\cdot}022$ sind aus den Zahlen von Herrn Kohlrausch für die entsprechenden Verdünnungen die folgenden Werte von Δ für 20° abgeleitet worden:

$v =$	10000	5000	2000	1000	500	200	100
$\Delta =$	0·63	0·87	1·20	1·60	2·14	3·10	4·12

Eine einfache Überlegung lehrt nun, dass diese Art der Berechnung der Beweglichkeiten nur eine mit wachsender Konzentration immer weniger zutreffende Annäherung an die wirklichen Verhältnisse bedeutet; denn wenn man z. B. für die Berechnung der Konzentration des Silberbromats, bezw. des Silberbromids die Beweglichkeiten der Ionen derselben (57 + 48·3, bezw. 57 + 70·1) bei der Verdünnung 500 um zweimal 2·14 verkleinert, so macht das beim Silberbromat einen Unterschied von 4% aus, beim Silberbromid von 3%. Dieser Unterschied wird umsomehr ins Gewicht fallen, je verschiedener die Beweglichkeiten der ungleichen Ionen der beiden Salze sind, und je konzentrierter die Lösung ist. Um den wirklichen Verhältnissen etwas näher zu kommen, würde man die individuelle Natur der Salze[1]), die sich im Verlaufe der Dissociation mit der Verdünnung ausspricht, zu berücksichtigen haben. Dabei wären dann schon für Elektrolyte mit nur einwertigen Ionen verschiedene Untergruppen zu machen.

Bei besser leitenden Lösungen oder in andern Fällen, in denen die erwähnte Regelmässigkeit beschränkte Gültigkeit hat, habe ich zu diesem Hilfsmittel gegriffen, und zwar, wie sich z. B. beim Thallochlorid ergibt, mit gutem Erfolge, denn der aus dem Leitvermögen durch eine kleine Extrapolation aus den Messungen der Herren Kohlrausch und v. Steinwehr abgeleitete Dissociationsgrad führt auf die Konzentration 0·01360, während die direkte Bestimmung 0·01358 ergibt.

In ganz wenigen Fällen, die in Abschnitt 55 genannt sind, war ich auf eine blosse Schätzung des Dissociationsgrades angewiesen.

53. Art und Weise der Berechnung. Über die Berechnung selbst sind noch folgende Bemerkungen zu machen. Die konstanten Differenzen der Beweglichkeiten sind aus dem bekannten Verdünnungen entsprechenden Leitvermögen verschiedener Elektrolyte abgeleitet worden. Sie entsprechen also der Konzentration der gesamten gelösten Menge.

---

[1]) Auf die Bedeutung dieses Einflusses hat neuerdings schon Herr Kohlrausch (Wissenschaftliche Abhandlungen d. physik.-techn. Reichsanstalt **3**, 224 ff. 1900) hingewiesen und gezeigt, dass sowohl die absoluten, wie die relativen Differenzen zwischen dem Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung und dem Leitvermögen verschiedener Verdünnungen bei den Alkalichloriden und -nitraten nicht konstant sind.

Legt man daher bei der Berechnung der letztern die Ionenkonzentration zur Ermittlung der Differenzen, um die die Beweglichkeiten zu verkleinern sind, zu Grunde, so werden für die Gesamtkonzentration zu kleine Werte erhalten. Mit Hilfe dieser annähernden Werte wurden dann die genauen Beweglichkeiten und damit die schliesslichen Gesamtkonzentrationen berechnet. Die Unterschiede zwischen der ersten (angenäherten) und der schliesslichen Berechnung sind praktisch bedeutungslos, wie folgendes Beispiel zeigt. Für Silberbromat ergab sich als erster Wert 0·006753, als schliesslicher 0·006767.

Wird anderseits der Dissociationsgrad eines analogen Salzes der Berechnung zu Grunde gelegt (z. B. für das Thallobromid der des Thallochlorids), so ergibt sich, wenn man aus der Kurve für den Dissociationsverlauf des Thallochlorids den der Ionenkonzentration des Thallobromids entsprechenden Dissociationsgrad aufsucht, zunächst ein etwas zu grosser Dissociationsgrad und damit eine etwas zu kleine Konzentration. Die Ermittlung des Dissociationsgrades wird daher mit der ersten Bestimmung der Gesamtkonzentration wiederholt und mit dem genauen Dissociationsgrade dann die Berechnung der Gesamtkonzentration. So ergaben sich z. B. beim Bleisulfat für den Dissociationsgrad und die Gesamtkonzentration

bei der ersten Berechnung die Werte 92·5 %, bezw. 0·0002767
und „ „ zweiten „ „ „ 92·1 „ „ 0·0002777

Die nähern Angaben über die Berechnung der einzelnen Werte werde ich am Schlusse der Tabelle 43. (Abschnitt 55.) machen.

Vor der Mitteilung der Ergebnisse möchte ich zusammenfassend bemerken, dass die Berechnung der Ionenkonzentration in den verdünntesten Lösungen (natürlich bei hinreichend genau bekanntem Leitvermögen und wenn das Salz nicht erheblich hydrolysiert ist) den geringsten Schwierigkeiten begegnet, und dass die Unsicherheit mit zunehmender Löslichkeit zunimmt. Von einigen Salzen, die hinreichend löslich sind, habe ich die Gesamtkonzentration auch nach chemischen Methoden bestimmt, so dass man im Vergleich der nach dem einen oder dem andern Verfahren (die oben geschildert worden sind) aus der Ionenkonzentration und dem Leitvermögen abgeleiteten Gesamtkonzentration mit der direkt gefundenen einen Massstab für die Brauchbarkeit jenes Verfahrens, bezw. wenn nicht Kompensation entgegengesetztwirkender Fehler eintritt, für die Richtigkeit der angenommenen Ionenkonzentration hat. Durch diese Bemerkung wird das früher erwähnte Verhalten gerechtfertigt, dass in einigen Fällen, in welchen eine grössere Genauigkeit der Leitfähigkeitsmessung erreichbar gemessen

wäre, die Messung mit Rücksicht auf die Unsicherheit der Ableitung der Ionenkonzentration und der Gesamtkonzentration nicht so weit getrieben worden ist.

In andern Fällen, z. B. bei den Bleihalogeniden, ist es überhaupt unmöglich, wenn man nur das Leitvermögen zu Grunde legt, die

V. Ergeb nis

54. Tabellarische Zus

Tabelle 43.

Bezeichnung der Salze	Temperatur	Leitvermögen der gesättigten Lösung vermindert um das des Wassers × 10^{-6}	$l_A + l_K$	Ionenkonzentration in Äquivalenten im Liter
Calciumsulfat	19·94°	19·68	125·9	$1.56_3 \cdot 10^{-2}$
Silberchlorid	19·95	1·33	125·5	$1.06 \cdot 10^{-5}$
-bromid	19·96	0·057	127·1	$4.5 \cdot 10^{-7}$
-rhodanid	19·96	0·096	116·1	8.2_7 „
-silbercyanid	19·96	0.15_4	102·4	$1.5_0 \cdot 10^{-6}$
-cyanid	19·96	0·19	115·5	1.6_4 „
-bromat	19·94	663·9	105·3	$6.30_5 \cdot 10^{-3}$
-jodat	19·95	14·05	92·5	$1.51_9 \cdot 10^{-4}$
-oxyd	19·96	29·27	237·2	1.23_4 „
„	24·94	35·98	259·1	1.38_9 „
-oxalat	19·96	28·76	123·7	2.32_6 „
-phosphat	19·46	6·10	135·0	$4.5_2 \cdot 10^{-5}$
Thallochlorid	19·96	168·0	137·3	$1.22_4 \cdot 10^{-2}$
-bromid	20·06	220·9	138·9	$1.59_0 \cdot 10^{-3}$
-jodid	20·15	26·18	138·0	$1.89_8 \cdot 10^{-4}$
-rhodanid	19·94	140·0	127·9	$1.09_4 \cdot 10^{-2}$
-bromat	19·94	108·0	117·1	$9.22 \cdot 10^{-3}$
-jodat	19·95	154·2	104·3	1.47_9 „
-oxalat	19·96	534·4	135·5	$3.94_4 \cdot 10^{-2}$
-sulfid	19·96	216·0	—	—
Bleichlorid	19·95	5354	133	$Pb^{\cdot\cdot}$ 0·0168 $PbCl^{\cdot}$ 0·0109 Cl' 0·0444 $PbCl_2$ 0·00127
-bromid	19·96	3692	134·6	$Pb^{\cdot\cdot}$ 0·0106 $PbBr^{\cdot}$ 0·0110 Br' 0·0322 $PbBr_2$ 0·00114
-jodid	20·10	338·4	133·7	$2.53 \cdot 10^{-3}$
-rhodanid	19·96	2640	123·6	$Pb^{\cdot\cdot}$ 0·0121 $PbCNS^{\cdot}$ 0·00727 CNS' 0·00315 $Pb(CNS)_2$ 0·000615
-bromat	19·94	4635	112·8	$4.11_1 \cdot 10^{-2}$
-jodat	19·95	6·5	100	$6.5_0 \cdot 10^{-5}$
-oxyd IIa	19·96	25·5	244·7	$1.04 \cdot 10^{-4}$
„ IIb	19·96	29·94	„	1·22 „

Konzentration der Ionen zu berechnen; dann bildet die durch chemische Hilfsmittel bestimmte Gesamtkonzentration sogar den Ausgangspunkt für die Berechnung der Ionenkonzentration, wobei noch besondere experimentelle Grundlagen über die Dissociation des Salzes selbst oder eines verwandten Elektrolyten hinzuzuziehen sind.

nisse.

Zusammenstellung.

43.

Löslichkeits-produkt	Gesamt-konzentration in Äquivalenten	Disso-ciationsgrad	Konzentration in g im Liter	1 g ist enthalten in x ccm der ges. Lösung x	Bemerkungen
2·44$_2$. 10^{-4}	2·99 . 10^{-2}	52·4 %	2·03$_6$	491·1	Abschnitt 19
1·12 . 10^{-10}	1·06 . 10^{-5}	100 „	1·53 . 10^{-3}	653600	„ 20
2·0$_3$. 10^{-13}	4·5 . 10^{-7}	100 „	0·84 . 10^{-4}	11900000	„ 21
6·8$_4$ „	8·2$_7$ „	100 „	1·3$_7$ „	7300000	„ 23
2·2$_5$. 10^{-12}	1·5$_0$. 10^{-6}	100 „	4·0$_3$ „	2480000	„ 24
2·6$_9$. „	1·6$_4$ „	100 „	2·2 „	4540000	„ 24
3·97 . 10^{-5}	a. 6·76$_7$. 10^{-3} b. 6·66$_8$ „	94·3 „	1·58$_6$ „	538·8	„ 25
2·31 . 10^{-8}	a. 1·54$_4$. 10^{-4} b. 1·53$_4$ „	99·4 „	4·35 . 10^{-2}	22970	„ 26
1·52 „	1·84$_7$. 10^{-4}	66·8 „	2·14 „	46700	„ 27
1·93 „	2·16 „	64·3 „	2·50 „	40000	„ „
6·29 . 10^{-12}	2·40$_4$ „	97·7 „	3·65 „	27390	„ 28
1·3$_9$. 10^{-18}	4·6$_1$. 10^{-5}	98 „	0·64$_4$ „	155000	„ 29
1·50 . 10^{-4}	a. 1·35$_8$. 10^{-2} b. 1·36$_0$ „	90 „	3·25$_6$ „	307·1	a. indirekt b. direkt 31
2·53 . 10^{-6}	1·64$_4$. 10^{-3}	96·8 „	0·476 „	2101	Abschnitt 32
3·60 . 10^{-8}	1·92$_2$. 10^{-4}	98·9 „	0·636 . 10^{-1}	15720	„ 33
1·19 . 10^{-4}	1·20$_3$. 10^{-2}	90·6 „	3·15$_4$ „	317·1	„ 34
8·50 . 10^{-5}	9·94$_8$. 10^{-3}	92·7 „	3·46$_3$ „	288·7	„ 35
2·19 . 10^{-6}	1·52$_4$ „	97·1 „	0·578 „	1730	„ 36
3·06 . 10^{-5}	6·35$_6$. 10^{-2}	62·0 „	15·77 „	63·4	„ 37
—	0·86 . 10^{-3}	—	0·21$_5$ „	4650	„ 38
—	6·92 . 10^{-2}	4·4 „ undiss. *$PbCl_2$*	9·61$_3$ „	104	„ 39
—	4·54$_9$ „	5 % undiss. *PbPor*	8·34$_2$ „	119·$_9$	„ 40
8·10 . 10^{-9}	2·61 . 10^{-3}	9·7 %	0·470 „	2127	„ 41
—	2·78$_8$. 10^{-2}	4·4 „ undiss. *Pb(CNS)*	4·50 „	222·0	„ 42
3·47 . 10^{-5}	5·78 „	72 %	13·37 „	74·78	„ 43
1·3$_7$. 10^{-13}	6·5$_7$. 10^{-5}	99 „	1·83 . 10^{-2}	54700	„ 44
—	1·53 . 10^{-4}	68 „	1·71 „	58600	„ 45
—	1·85 „	66 „	2·06 „	48500	„ „

Tabelle 43 (F

Bezeichnung der Salze	Temperatur	Leitvermögen der gesättigten Lösung vermindert um das des Wassers $\times 10^{-6}$	$l_A + l_K$	Ionenkonzentration in Äquivalenten im Liter
Bleioxyd III	19·96	19·7	244·7	$0{\cdot}80_5 . 10^{-4}$
-karbonat	19·96	1·02	127·5	$8{\cdot}0 . 10^{-6}$
„	19·96	$1{\cdot}5_4$	„	$1{\cdot}2_1 . 10^{-5}$
„	19·96	1·61	„	$1{\cdot}2_6$ „
-oxalat	19·96	1·52	131·2	$1{\cdot}16_3$ „
-sulfat I	19·95	34·76	135·9	$2{\cdot}55_8 . 10^{-4}$
„ II	19·94	35·05	„	$2{\cdot}57_9$ „
„ I	24·95	40·19	151·2	$2{\cdot}65_8 . 10^{-4}$
„ II	24·95	40·63	„	$2{\cdot}68_6$ „
-phosphat	19·95	0·14	142·5	$9{\cdot}8 . 10^{-7}$

55. Bemerkungen zur Tabelle 43. Zu den in der Tabelle angegebenen Zahlen sind noch folgende Bemerkungen zu machen.

Bei den ersten fünf Silbersalzen ist, wie man sieht, vollständige Dissociation angenommen worden. Beim Silberbromat ist der unter a. angegebene Wert der Gesamtkonzentration nach dem ersten Verfahren, der andere b. nach dem zweiten, unter der wohl sehr nahe zutreffenden Annahme berechnet, dass der Dissociationsverlauf des Silberbromats derselbe ist wie beim Silbernitrat. Die gelöste Menge ist mit dem Mittelwert berechnet worden. Dasselbe gilt für die Berechnung der Konzentration des Silberjodats.

Mit Bezug auf das Silber- und Silbersilbercyanid ist zu bemerken, dass der für das Leitvermögen der beiden Salze gefundene Unterschied in der Ionenkonzentration etwas verkleinert auftritt und in der Konzentration in Grammen sogar ein anderes Vorzeichen hat. Dies leuchtet ohne weiteres ein, wenn man beachtet, dass das Äquivalentgewicht für die beiden Salze im Verhältnis 1 : 2 steht.

Dieses Beispiel ermahnt zur Vorsicht bei der Beurteilung von Verschiedenheiten ähnlicher Bodenkörper auf Grund der aus Leitfähigkeitsmessungen abgeleiteten Löslichkeiten in Grammen. Die Berechnung der letztern setzt voraus, dass die Natur der Ionen sicher bekannt ist. Ist dieses nicht noch besonders nachgewiesen, so wird durch die Annahme, dass z. B. die Ionen des Salzes $Ag^{\cdot}$ und $Ag(CN)_2{}'$ sind, in das Ergebnis schon das eingeführt, was man nachweisen will. Um zu entscheiden, ob zwei Salze verschieden sind, ist daher viel eher die Äquivalentkonzentration (die die allerdings meistens wohl viel kleinern Unterschiede der Beweglichkeiten und die dadurch eingeführte

(Fortsetzung).

Löslichkeitsprodukt	Gesamtkonzentration in Äquivalenten	Dissociationsgrad	Konzentration in g im Liter	1 g ist enthalten in x ccm der ges. Lösung x	Bemerkungen
—	$1{\cdot}15 \cdot 10^{-4}$	70 %	$1{\cdot}28 \cdot 10^{-2}$	78100	Abschnitt 45
$0{\cdot}16 \cdot 10^{-10}$	$8{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	96 „	$1{\cdot}1_1 \cdot 10^{-3}$	901000	„ 46
$0{\cdot}36_6$. „	$1{\cdot}2_6 \cdot 10^{-5}$	96 „	$1{\cdot}6_8$ „	595000	„ „
$0{\cdot}39_6$. „	$1{\cdot}3_1$ „	96 „	$1{\cdot}7_5$ „	571000	„ „
$0{\cdot}33_8$. „	$1{\cdot}22$ „	95 „	$1{\cdot}80$ „	556000	„ 47
$1{\cdot}63_6 \cdot 10^{-8}$	I $2{\cdot}76_6 \cdot 10^{-4}$ II $2{\cdot}77_7$.	92·5 „ 92·1 „	$4{\cdot}21 \cdot 10^{-2}$	23750	„ 48
$1{\cdot}66$. „	I $2{\cdot}78_8$. II $2{\cdot}80_3$. „	92 „	$4{\cdot}25$ „	23530	„ „
$1{\cdot}76_6$. „	I $2{\cdot}87_6 \cdot 10^{-9}$ II $2{\cdot}89_2$.	92·4 „ 91·9 „	$4{\cdot}38$ „	22830	„ „
$1{\cdot}80_4$. „	I $2{\cdot}90_7 \cdot 10^{-4}$ II $2{\cdot}92_6$.	92·3 „ 91·8 „	$4{\cdot}43$ „	22570	„ „
$1{\cdot}2_7 \cdot 10^{-32}$	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	98 „	$1{\cdot}3_5 \cdot 10^{-4}$	7400000	„ „

Unsicherheit enthält) und noch besser direkt das Leitvermögen heranzuziehen, welches von diesen Unsicherheiten frei ist.

Vom Silberoxyd habe ich nachträglich das Leitvermögen der bei 25° gesättigten Lösung zu $35{\cdot}98 . 10^{-6}$ (nach Abzug des Wassers) bestimmt. Mit der Beweglichkeit 63·2 für $Ag^{\cdot}$ und 195·9 für OH' bei 25° leitet sich daraus die Ionenkonzentration zu 0·0001389 ab[1]). Daraus und aus der von den Herren A. A. Noyes und D. A. Kohr[2]) bestimmten Gesamtlöslichkeit leitet sich der Dissociationsgrad zu 64·3 % ab. Ich habe nun damit den der Ionenkonzentration (in der bei 20° gesättigten Lösung) 0·01234 entsprechenden Dissociationsgrad unter der nur annähernd richtigen Annahme zu 66·8 % berechnet, dass die Dissociationskonstante bei 20° dieselbe ist wie bei 25°, und mit diesem Werte die gelöste Menge.

Die Gesamtkonzentration des Silberoxalats ist mit Hilfe der Tabelle 6. in der Abhandlung von Herrn Kohlrausch (loc. cit. Seite 805)

[1]) Es ist nicht ohne Interesse, dass sich, wenn man rückwärts die Konzentration des Chlorions aus der des Hydroxylions und der von Noyes und Kohr bestimmten Konstante berechnet, ein nicht unerheblich niedrigerer Wert für die Konzentration des Chlorions in einer an $AgCl$ gesättigten Lösung, nämlich $1{\cdot}39 . 10^{-5}$, statt 1·5 (welche Noyes und Kohr benutzen) ergibt. Von dem Goodwinschen Wert (1·25) weicht derselbe allerdings immer noch um rund 10 % ab. Dieser Befund zeigt ebenfalls, dass die Kohlrauschschen Werte vermutlich zu hoch sind, wenn nicht durch einen grössern Fehler in der Beweglichkeit des Hydroxylions, die aus dem Leitvermögen abgeleitete Ionenkonzentration für das Silberoxyd zu niedrig wäre. Die Prüfung des Einflusses der Beschaffenheit des Bodenkörpers auf die Löslichkeit wird mit Rücksicht auf die Bedeutung, die diese Zahlen, wie dieses Beispiel zeigt, gewinnen können, von neuem nahegelegt.

[2]) Diese Zeitschr **42**, 340 (1903).

unter Reduktion der Differenzen, um die die Beweglichkeiten zu verkleinern sind, auf 20° ermittelt worden.

Die Berechnung der Konzentration des Silberphosphats beruht auf einer Schätzung.

Für die Thallohalogenide (einschliesslich des Rhodanids) habe ich die aus dem neuerdings von Kohlrausch und v. Steinwehr (loc. cit. Seite 585) angegebenen Leitvermögen für Thallochlorid berechneten Dissociationsgrade zu Grunde gelegt. Für das Chlorid selbst ist eine kleine Extrapolation nötig, da die konzentrierteste Lösung, deren Leitvermögen gemessen wurde, 0·01-norm. ist. Die Übereinstimmung zwischen dem so berechneten a und dem direkt bestimmten Werte b ist eine überraschend gute.

Für das Thallobromid ergibt sich nach beiden Verfahren der Berechnung derselbe Wert.

Da sich die Salze mit sauerstoffhaltigen Anionen meistens normaler verhalten wie die Halogenide, habe ich für das Bromat und Jodat die Dissociationsgrade des Thallonitrats bei den entsprechenden Verdünnungen angenommen.

Die Gesamtkonzentration des Thallooxalats ist analytisch bestimmt worden; die Ionenkonzentration und demgemäss auch der Dissociationsgrad sind wegen ungenügender Kenntnis der Dissociationsweise ziemlich unsicher.

Beim Thallosulfid habe ich von einer auch nur schätzungsweisen Berechnung der Ionenkonzentration abgesehen, da für die Beurteilung des Grades der Hydrolyse und der Art, wie die Produkte der Hydrolyse sich am Leitvermögen beteiligen, nicht hinreichende Grundlagen vorliegen.

Bei Berechnung der Ionenkonzentration in den gesättigten Lösungen der Bleihalogenide habe ich die diesbezüglichen Erfahrungen und Berechnungsweise des Herrn v. Ende (loc. cit. Seite 143) verwertet, die sich auf die Kenntnis der gesamten gelösten Menge, der Gesamtzahl der Moleküle (aus Gefrierpunktsbestimmungen an sehr verdünnten Lösungen von Bleinitrat abgeleitet) und auf die Annahme gründet, dass der Zerfall in erster Stufe:

$$PbCl_2 \rightleftarrows PbCl^{\cdot} + Cl'$$

ebenso gross ist, wie bei den Alkalichloriden in entsprechender Verdünnung. Dass die so für 25° abgeleitete Konzentration den wirklichen Verhältnissen jedenfalls ziemlich nahekommt, wird durch die gute Übereinstimmung der nach den Löslichkeitsgesetzen berechneten und experimentell bestimmten Löslichkeitsbeeinflussung durch Salzsäure und

Kaliumchlorid sehr wahrscheinlich gemacht. Es ist deshalb wohl berechtigt anzunehmen, dass die Berechnung auch bei 20° zu Werten führt, die den wirklichen Verhältnissen ziemlich nahe kommen, obwohl keine direkte Bestätigungen vorliegen.

Dass Bleirhodanid sich nicht viel anders verhalten wird wie das Chlorid und Bromid, ist ebenfalls sehr wahrscheinlich. — Für das Bleijodid habe ich willkürlich den Dissociationsgrad zu 97 % angenommen, und damit, da in diesem Falle die Gesamtkonzentration nicht direkt bestimmt wurde, die letztere aus der Ionenkonzentration abgeleitet. Die Hydrolyse ist nicht in Betracht gezogen worden.

Beim Bleibromat und -jodat habe ich die Ionenkonzentration nicht in derselben Weise abgeleitet wie bei den Halogeniden, weil wegen des normalen Dissociationsverlaufs von Salzen mit sauerstoffhaltigen Anionen wohl angenommen werden darf, dass die Dissociation in zweiter Stufe annähernd ebenso gross ist wie in erster, und dass, da die Ionen $PbBrO_3^{\cdot}$ nur in untergeordneter Menge vorhanden sind, daher an der Stromleitung hauptsächlich die Ionen $Pb^{\cdot\cdot}$ und BrO_3' beteiligt sind. Der aus dem Leitvermögen abgeleitete Dissociationsgrad ergibt sich zu 0·71, während sich, wenn man das für dieselbe Gesamtkonzentration aus den Gefrierpunktsbestimmungen an Bleinitratlösungen abgeleitete i für die Berechnung des Dissociationsgrades heranzieht, 0·74 ergibt. Der Unterschied kann entweder auf einer Änderung des Dissociationsgrades mit der Temperatur oder darauf beruhen, dass die Ionen der Dissociation in erster Stufe:

$$PbBrO_3^{\cdot} + BrO_3'$$

einen nicht vernachlässigbaren Anteil am Leitvermögen haben.

Dass die Gegenwart dieser Ionen auf einen zu kleinen Dissociationsgrad führen würde, geht aus den Versuchen mit Bleichlorid hervor. Die Ionenkonzentration, die sich unter der Annahme des ausschliesslichen Zerfalls: $PbCl_2 \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot} + 2\,Cl'$ ergibt, ist 0·04026 und der Dissociationsgrad entsprechend 0·58, während sich nach der obigen Berechnung 0·95 ergibt.

Beim Bleijodat habe ich die Dissociation willkürlich zu 99 % geschätzt.

Die für die Dissociation des Bleioxyds angenommenen Werte beruhen ebenfalls lediglich auf Schätzungen.

Dasselbe ist beim Bleikarbonat der Fall, und es ist für die Beurteilung der Brauchbarkeit dieser Zahlen hinzuzufügen, dass auch die Berechnung der Ionenkonzentration nur eine ganz angenäherte ist; denn abgesehen von der Unsicherheit in der Beweglichkeit des Karbonations

ist zu beachten, dass die Zunahme der Löslichkeit mit wachsendem Gehalt des Wassers an Kohlendioxyd vorwiegend auf der Bildung von Hydrokarbonation beruht. Da dieses wahrscheinlich eine kleinere Beweglichkeit hat wie das Karbonation (siehe Abschnitt 50.), so sind die für die verschiedenen Wasserproben abgeleiteten Ionenkonzentrationen vermutlich zu klein, und zwar entsprechend dem verschiedenen Gehalte an Hydrokarbonation um verschiedene Beträge. Solange die Abhängigkeit des Umfanges der Bildung von Hydrokarbonat von dem Gehalte an Kohlendioxyd nicht eingehender studiert ist, und nicht nähere Daten über die Beweglichkeit des Hydrokarbonations vorliegen, muss indessen sogar von einer schätzungsweisen Berücksichtigung dieses Umstandes Abstand genommen werden. Eine weitere Schwierigkeit, die sich auch erst nach Erweiterung des Beobachtungsmaterials wird beheben lassen, bietet die Berücksichtigung der Hydrolyse.

Beim Bleioxalat habe ich den Dissociationsgrad zu 95 %, beim Bleiphosphat zu 98 % geschätzt; namentlich im letzten Falle ist die Schätzung eine ziemlich unsichere.

Die angegebene Gesamtkonzentration beim Bleisulfat kommt den wirklichen Verhältnissen jedenfalls sehr nahe; denn ich habe dafür die Dissociationsgrade, welche Herr Hulett (loc. cit. Seite 581) vor kurzem in sehr sorgfältiger Weise beim Calciumsulfat bestimmt hat, zu Grunde gelegt. Die in der Tabelle angegebenen Werte sind die schliesslichen (siehe Abschnitt 53), die nur wenig verschiedenen Näherungswerte habe ich nicht mit aufgenommen. — Die mit Hilfe der Tabelle VII (F. Kohlrausch loc. cit. 809) abgeleitete Gesamtkonzentration, wobei für Bleiion derselbe Abfall der Beweglichkeit angenommen wird, wie bei den andern dort angegebenen zweiwertigen Kationen stimmt mit der auf dem angegebenen Wege berechneten verhältnismässig gut überein; denn statt 0·0002777 ergibt sich nach Kohlrausch 0·0002815.

Die für das Calciumsulfat angegebene Gesamtkonzentration ist der Untersuchung von den Herren Hulett und Allen[1]) entnommen.

VI. Theoretischer Teil.

56. Beziehung der Löslichkeit zu andern Eigenschaften. Es wird möglicherweise als ein Mangel empfunden werden, dass nicht versucht wird, auf die bisherigen Ergebnisse die von Herrn Bodländer[2]) hervorgehobene Beziehung zwischen Löslichkeit, freier Bildungsenergie und

[1]) Journ. of Amer. Chem. Soc. **24**, 674 (1902).
[2]) Diese Zeitschr. **27**, 55 (1898).

Elektroaffinität[1]) und andere verallgemeinernde Gesichtspunkte anzuwenden. — Ich verschiebe indessen nur die Bearbeitung des Materials nach dieser Richtung, um nach der Vervollständigung der experimentellen Grundlage ein verlässliches Urteil über den Gültigkeitsbereich jener Beziehungen gewinnen zu können.

Es ist in dieser Hinsicht beabsichtigt, die Leitfähigkeitsmessungen an gesättigten Lösungen nach Erledigung einiger in Abschnitt 4 erwähnter Vorfragen zunächst noch auf andere Temperaturen auszudehnen. Im Zusammenhang mit dieser Frage sind ferner die oben mehrfach diskutierten Grundlagen für die Ableitung der Ionen- und Gesamtkonzentration aus dem Leitvermögen nach verschiedenen Richtungen nachzuprüfen und zu vervollständigen. In dieser Beziehung sind zu nennen: Die gegenseitige Beeinflussung der Verunreinigungen des Wassers und des gelösten Stoffs unter Änderung des Leitvermögens, die Ermittlung des Umfanges der Hydrolyse an typischen Fällen, die Nachprüfung und Neubestimmung von Beweglichkeiten einiger Ionen und namentlich ihrer Temperaturkoeffizienten, die Erweiterung der Regelmässigkeiten hinsichtlich der Änderung der Beweglichkeit mit der Verdünnung bei verschiedenen Temperaturen für die wichtigsten Salztypen. Und an diese Probleme schliesst sich das in theoretischer und praktischer Beziehung gleich wichtige über die Löslichkeitsbeeinflussung schwer löslicher Elektrolyte durch Nichtelektrolyte.

Die Aussicht auf die Förderung von Erkenntnissen allgemeinerer Bedeutung erscheint durch diese notwendigen Vorarbeiten für die Gewinnung von verlässlichem Zahlenmaterial in weite Ferne gerückt, und es ist daher vielleicht von Interesse, auf eine weitere mögliche Anwendung der bereits vorliegenden Daten hinzuweisen, die die Entscheidung der Frage betrifft, ob und in welchem Umfange die Trennung verwandter Ionen durch Fällen mit einem andern Ion in einem gegebenen Falle möglich ist.

57. Anwendung der Löslichkeit und des Löslichkeitsproduktes auf analytische Probleme. Um die Anwendung dieser Eigenschaften auf das soeben skizzierte Problem zu veranschaulichen, möchte ich an ein Beispiel anknüpfen, welches schon den Gegenstand einer experimentellen Untersuchung gebildet hat, so dass das Entsprechen dieser Versuche und der zunächst ganz unabhängig davon angestellten Betrachtungen als eine wenn auch zunächst nur dürftige Bewährung der letztern angesehen werden darf.

---

[1]) R. Abegg und G. Bodländer, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **20**, 457 (1899).

Von den Herren P. Jannasch und K. Aschoff[1]) ist die Trennung von Jodiden und Chloriden durch Fällen mit Thallosulfat bei Gegenwart von Ammoniumsulfat und Alkohol mit Erfolg bearbeitet worden, während sich die Trennung von Bromiden und Chloriden durch Fällen des Bromions als Thallobromid unter denselben Bedingungen als unausführbar erwies. — Durch den Zusatz von Ammoniumsulfat soll die Mitfällung von Thallochlorid verhindert werden, da letzteres in einer Ammoniumsulfatlösung angeblich leichter löslich ist als in Wasser, während das Jodid sich darin verhältnismässig viel unlöslicher zeigt. Durch den Alkoholzusatz soll anderseits die Löslichkeit in bekannter Weise so herabgesetzt werden, dass die Abscheidung praktisch vollständig erfolgt.

Mit Bezug auf den ersten Punkt möge betont werden, dass die Erhöhung der Löslichkeit des Chlorids durch Zusatz von Ammoniumsulfat vermutlich zum grössten Teile auf der Bildung merklicher Mengen von undissociiertem Thallosulfat beruht, und zum kleinern Teile auf der Bildung von undissociiertem Ammoniumchlorid. — Die Vergrösserung der Löslichkeit infolge der Reaktionen $2\,Tl^{\cdot} + SO_4'' = Tl_2SO_4$ wird, da die Konzentration des Sulfations als praktisch unveränderlich angesehen werden kann, wenn das Sulfat in hinreichend grosser Menge vorhanden ist, annähernd dem Quadrate der Konzentration des Thalloions in der gesättigten wässrigen Lösung des betreffenden Halogenids proportional sein. Wenn dies zutrifft, würden bei gleicher Temperatur, und zwar bei 20°, die Zunahmen der Löslichkeit für eine gleiche und genügend hohe Konzentration von Ammoniumsulfat infolge dieses Einflusses für das Jodid, Bromid und Chlorid annähernd im Verhältnis: $1{\cdot}5.10^{-4} : 2{\cdot}53.10^{-6} : 3{\cdot}6.10^{-8} = 4170 : 71 : 1$ stehen.

Infolge der Bildung einer gewissen Menge von undissociiertem Ammoniumhalogenid würden sich die Verhältnisse noch günstiger gestalten, oder Abweichungen von jener Annahme würden kompensiert werden, da die Wirkung sich in gleichem Sinne geltend macht.

Die vermindernde Wirkung des Alkohols auf die Löslichkeit macht sich jedenfalls nicht nur bei dem Jodid geltend, sondern auch beim Bromid und Chlorid, und zwar nach andern Erfahrungen über die physikalische Löslichkeitsbeeinflussung[2]) annähernd der Konzentration des Halogenids proportional. Wie gross die Resultante dieser beiden in entgegengesetzter Richtung wirkenden Einflüsse in Wirklichkeit ist, hängt von den experimentell festzustellenden Koeffizienten für die Er-

---

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **1**, 248 (1892).

[2]) R. Abegg und H. Riesenfeld, Diese Zeitschr. **40**, 90 (1902).

höhung, bezw. Erniedrigung der Löslichkeit bei gegebener Konzentration von Ammoniumsulfat, bezw. Alkohol ab.

Die günstigsten Bedingungen für die Ausführung der Trennung würden sich offenbar empirisch durch eingehendes Studium der Abhängigkeit des erhöhenden, bezw. vermindernden Einflusses von der Konzentration der entsprechenden einzelnen Stoffe und der vereinten Wirkung beider Zusätze ergeben. — Die Untersuchung des Falles in diesem Sinne würde gleichzeitig ein lehrreiches Beispiel für die Frage bilden, wieweit sich die Wirkungen summieren lassen, d. i. wieweit sich über die besprochenen Reaktionen nicht noch andere superponieren.

Man kann nun aber auch die einfachere Frage stellen, ob sich die Trennung nicht auch ohne jeden Zusatz vollziehen lassen würde. Es wird dies offenbar davon abhängen, um welchen Betrag die Menge Thallosulfat, die zur Fällung des Jodids aus einem Gemisch von Jodiden und Chloriden zugesetzt werden darf, ehe auch Fällung von Chlorid eintritt, von der dem Jodid äquivalenten Menge abweicht. Es leuchtet ein, dass dieser Unterschied einen Massstab für die Beurteilung der Ausführbarkeit einer Trennung abgibt, solange das für die Fällung massgebliche Ion nicht noch in anderer Weise mit einem der andern vorhandenen Stoffe oder Ionen (etwa unter Bildung eines wenig dissociierten Stoffes) reagiert. Denn träte z. B. schon Fällung des Chlorids ein, nachdem nur die Hälfte von der dem Jodid äquivalenten Menge von Thallosulfat zugefügt ist, so würde das bedeuten, dass die Trennung auf diese Weise sicher nicht ausgeführt werden kann. Ein Mehrverbrauch über die äquivalente Menge würde anderseits besagen, dass das Chlorid so leicht löslich ist, dass es erst ausfällt, wenn ein merklicher Überschuss von Fällungsmittel vorhanden ist, d. i. dass die Trennung erst recht ausführbar ist, wenn es nicht auch zur Hervorrufung der ersten Fällung des Jodids einer merklichen Menge des Fällungsmittels bedarf. Ob dies der Fall ist, kann man entweder durch den Versuch erkennen oder nach der Löslichkeit beurteilen. Weiter unten wird gezeigt werden, in welcher Weise dieser Umstand bei der Beurteilung der Möglichkeit einer Trennung heranzuziehen ist.

Um Missverständnisse zu vermeiden, möge hinzugefügt werden, dass bei der Diskussion der Möglichkeit der Trennung von Jodiden und Chloriden der Einfachheit wegen angenommen wird, dass sich das etwa infolge lokaler Übersättigung ausfallende Chlorid beim Durchmischen hinreichend rasch in das Jodid verwandelt, solange die Umwandlung noch möglich ist, und dass sich keine gemischten Fällungen von Chloriden und Jodiden bilden, die nach den Beobachtungen der Herren

F. W. Küster und A. Thiel[1]) vielfach abweichende Löslichkeitsverhältnisse zeigen. Wenn sich ergibt, dass die Löslichkeitsunterschiede hinreichend gross sind, ist es natürlich Sache des Experiments, festzustellen, ob die theoretisch mögliche Trennung nicht etwa durch die erwähnten oder durch andere noch nicht berücksichtigte Umstände ungünstig beeinflusst wird.

Die Frage möge demnach so gestellt werden, dass die Menge in Äquivalenten des Fällungsmittels festgestellt werden soll, welche zugesetzt werden darf, ehe eine bleibende Fällung von dem zweiten Stoff, im speziellen Falle von Chlorid eintritt. — Es sei ausdrücklich betont, dass bei den Betrachtungen zunächst die Frage, die für die praktische Ausführung der Trennung natürlich von Wichtigkeit ist, ganz ausser Betracht gelassen wird, ob die beginnende Fällung des zweiten Ions direkt sinnfällig ist[2]).

Es mögen in dem Volumen V a Gramm-Äquivalente Alkalijodid und a' Gramm-Äquivalente Chlorid vorhanden sein und die Thallosulfatlösung enthalte in einem ccm b Gramm-Äquivalente. Wird nun ein bestimmtes Volumen v der Thallosulfatlösung zu dem Gemisch von Chlorid und Jodid gesetzt und dadurch eine entsprechende Menge von Thallosulfat ausgefällt, so kann die Konzentration der in Frage kommenden Ionen: J', resp. Cl' mit ziemlicher Annäherung gleich $\frac{a-bv}{V+v}$, bezw. $\frac{a'}{V+v}$ gesetzt werden. Dies trifft nicht genau zu; denn es wird erstens eine gewisse Menge Thallosulfat zur Bildung von so viel Thallojodid verbraucht, dass Abscheidung eintritt, zweitens ist auch eine endliche, wenn auch besonders in dem ersten Stadium des Zusetzens jedenfalls sehr kleine Menge von Thallochlorid gebildet worden, und drittens ist es nicht streng, wenn angenommen wird, dass die Alkalihalogenide vollkommen dissociiert sind. Für das Jodid wird die durch

---

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **19**, 82 (1898); **24**, 1 (1900); **33**, 129 (1902).

[2]) Gewissermassen ein Gegenstück zu dem hier erörterten Fall bilden solche Beispiele der Fällungsanalyse, bei denen ein zweiter Stoff (z. B. Kaliumchromat bei der Bestimmung von Halogeniden durch Silbernitrat) absichtlich zugesetzt wird, durch dessen augenfällige Reaktion mit dem Fällungsmittel die praktische Beendigung der Ausfällung des andern Stoffs, dessen Menge ermittelt werden soll, erkannt wird. In diesen Fällen ist das zweite Glied auf der rechten Seite der Gleichung (siehe weiter unten) allerdings wohl zum Teil infolge des Umstandes, dass auch a' sehr klein gewählt wird, verschwindend klein, so dass das verbrauchte Volumen des Fällungsmittels geradezu als Mass für die Menge des andern Stoffs angesehen werden kann.

den letztern Umstand bedingte Abweichung von der Wirklichkeit, die sich darin äussert, dass $\frac{a - bv}{V + v}$ etwas zu gross ist, in dem Masse, wie die Fällung fortschreitet, kleiner. Die zweite Vernachlässigung, welche im entgegengesetzten Sinne wirkt, da die Menge bv von Thallosulfat nicht vollständig zur Fällung von Thallojodid verbraucht wird, gewinnt dagegen mit fortschreitendem Zusatze von Thallosulfat an Bedeutung. Die Berücksichtigung dieser Einflüsse ist aber nur in besondern Fällen von Bedeutung, so dass zunächst davon abgesehen werden soll.

Nennt man das hinreichend genau bestimmbare Volumen, bei welchem die erste bleibende, aber beliebig kleine Abscheidung von Chlorid auftritt, v_0, so ist die Konzentration des Jodions in diesem Punkte: $\frac{a - bv_0}{V + v_0}$, die des Thalloions entsprechend: $\frac{Lp_{TlJ} . (V + v_0)}{a - bv_0}$. Da nun in diesem Stadium der Fällung das Löslichkeitsprodukt des Thallochlorids erreicht wird, so ergibt sich ferner:

$$C_{Tl^\cdot} \times C_{Cl'} = \frac{Lp_{TlJ} . (V + v_0)}{(a - bv_0)} \cdot \frac{a'}{(V + v_0)} = Lp_{TlCl},$$

und daraus folgt: $bv_0 = a - \frac{Lp_{TlJ}}{Lp_{TlCl}} \cdot a'$.

Will man die unvollständige Dissociation der Alkalihalogenide berücksichtigen, so sind die Ausdrücke für die Konzentrationen der Ionen: $\frac{a - bv}{V + v}$, bezw. $\frac{a'}{V + v}$ mit Koeffizienten x, bezw. x' zu multiplizieren, die etwas kleiner als 1 sind. Ihr genauer Wert lässt sich aber, weil während der Fällung neue Ionen (z. B. SO_4'') hinzukommen, in jedem Falle nur annähernd angeben, und er wird in vielen Fällen zwischen 0,9 und 1 liegen. Mit Berücksichtigung dieses Umstandes nimmt die schliessliche Gleichung die Form: $bv_0 = a - \frac{Lp_{TlJ}}{Lp_{TlCl}} \cdot a' \cdot \frac{x'}{x}$ an.

Da der Bruch $\frac{x'}{x}$ in den häufigsten Fällen 0,9 oder noch etwas mehr betragen wird, so ist die Vernachlässigung jedenfalls ohne grossen Belang. Und da sie sich so äussert, dass der Möglichkeitsbereich für eine Trennung eher eingeschränkt wird, dürfte aus der Vernachlässigung auch kein Nachteil erwachsen. Denn man wird bei der praktischen Erprobung die Grenze für das Konzentrationsverhältnis, bei welchem die Ausführung der Trennung noch möglich ist, niedriger annehmen, also die Versuche mit etwas mehr Wahrscheinlichkeit für das Gelingen beginnen, als bei Berücksichtigung der unvollständigen Dissociation.

Die Berechtigung für die Vernachlässigung der Mengen, die von dem Fällungsmittel zugesetzt werden müssen, ehe die erste Abscheidung eintritt, liegt darin, dass die ganze Betrachtung nur für solche Fälle gedacht ist, in denen wenigstens für den schwerer löslichen Stoff die Annahme erfüllt ist, dass dazu eine verschwindend kleine Menge des Fällungsmittels nötig ist. Sie ist übrigens nicht für die Trennung, sondern für die Grenze der Abscheidung des betreffenden Ions durch das Fällungsmittel von Bedeutung. Dies lässt sich, wie weiter unten gezeigt wird, auf Grund der Kenntnis der Löslichkeit beurteilen.

Der Fall, dass das Ion, welches mit dem Fällungsmittel das leichter lösliche Salz bildet (*Tl Cl*), schon merkliche Mengen von Thalloion vor Beendigung der Ausfällung des andern Ions (J') binden würde, ohne eine Fällung zu geben, würde dann eintreten, wenn jenes Salz sehr wenig dissociiert oder verhältnismässig leicht löslich ist. Diese Fälle würden also zu denen gehören, die von vornherein ausgeschlossen wurden.

Die obige Formel besagt, dass die Menge Thallosulfat, die zugesetzt werden darf, ehe Thallochlorid gefällt wird, der äquivalenten Menge um so näher kommt, je kleiner das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte, und je kleiner die Konzentration des zweiten Ions, hier des Chlorions (a'), ist. Setzt man die Zahlenwerte für die Löslichkeitsprodukte des Thallojodids und -chlorids ein, so ergibt sich:

$$b v_0 = a - \frac{3{\cdot}60 \times 10^{-8}}{1{\cdot}50 \times 10^{-4}} a' = a - 0{\cdot}00024\, a'.$$

Die Menge Thallosulfat, die zugesetzt werden darf, ehe die Abscheidung von Thallochlorid gerade beginnt, unterscheidet sich also nur um 0·2 ‰ von der äquivalenten Menge, wenn $a' = a$ ist. Ist $a' = 10a$, bezw. $= 100a$, dann würde der Unterschied, der offenbar die Möglichkeit der Ausführung beurteilen lässt, 0·2 %, bezw. 2 % betragen. Bei einem Verhältnis von $\frac{a'}{a} = 50$ würde also annähernd die Grenze liegen, bei welcher die Trennung noch mit der für die gewöhnlichen Zwecke geforderten Genauigkeit möglich erscheint.

Ob die wirklich erreichbare Grenze nicht schon bei einem kleinern Verhältnis der Konzentrationen liegt, hängt natürlich von der Schärfe der Bestimmung des Volumens v ab; denn es leuchtet ein, dass die Fällung um so eher zu gewärtigen ist, je weniger augenfällig das Ende der Ausfällung von reinem Jodid erkannt werden kann.

Wie erwähnt, ist für die Beurteilung der Anwendbarkeit des Verfahrens noch die Löslichkeit des Thallojodids zu berücksichtigen. Für

die Schätzung des dadurch bedingten Fehlers soll die Löslichkeit mit dem vollen Betrage[1]) angesetzt werden, da eine Herabsetzung der Löslichkeit durch Anwendung eines Überschusses vom Fällungsmittel wegen der Gefahr, dass Thallochlorid mit ausfällt, ausgeschlossen ist.

Da nach dem frühern Versuch eine bei 20° an Thallojodid gesättigte Lösung im Liter 0·0636 g enthält, würden in 100 ccm des Filtrats, um an die citierten Versuche anzuknüpfen, 0·00636 g enthalten sein.

Beachtet man, dass 0·25 g Kaliumjodid (die angewendeten Mengen waren ungefähr von dieser Grösse) 0·4985 g Thallojodid entsprechen, so würde selbst in den Fällen, dass eine Trennung möglich wäre, schon ohne Rücksicht auf die Verluste beim Auswaschen eine Bestimmung des Jodids mit einem Fehler von 1·3% behaftet sein.

Um diesen Fehler zu verkleinern, bietet sich zunächst das einfache Mittel dar, das Volumen der Lösung so weit zu verkleinern, dass der aus der Löslichkeit resultierende Fehler hinreichend vermindert wird. Mit Rücksicht auf den Erfolg der Trennung erwächst daraus, wenn nicht in sekundärer Weise, kein Nachteil. Denn das Verhältnis der Konzentrationen Cl'/J' würde etwas kleiner werden, wenn es vorher > 1 ist, infolge ungleichen, und zwar stärkern Rückganges der Dissociation bei demjenigen Salze, welches in grösserer Konzentration vorhanden ist (Chlorid). Umgekehrt würde das Verhältnis durch das Eindampfen etwas zunehmen, wenn es < 1 ist. Im letztern Falle ist es aber an und für sich nicht wahrscheinlich, dass das Mitfällen von Thallochlorid einen grössern Fehler bedingt; im andern wird die Wahrscheinlichkeit, wie gesagt, eher eingeschränkt.

Wendet man dieselben Betrachtungen auf den ebenfalls von den Herren Jannasch und Aschoff, aber ohne Erfolg bearbeiteten Fall der Trennung von Bromiden und Chloriden an, so ergibt sich, da:

$$bv_0 = a - \frac{2{\cdot}53\,.\,10^{-6}}{1{\cdot}50\,.\,10^{-4}} = a - 0{\cdot}017\,a',$$

auf den ersten Blick, dass der Bereich des Konzentrationsverhältnisses, in welchem die Anwendung des Verfahrens möglich erscheint, viel beschränkter ist; denn schon für den Fall, dass $a' = a$, d. h., wenn die Mengen im Verhältnisse der Äquivalentgewichte stehen, beträgt der

[1]) Es möge ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass es nur eine Annäherung bedeutet, wenn die Löslichkeit bei Gegenwart von andern Salzen gleich derjenigen in reinem Wasser gesetzt wird. Jedenfalls ist der angenommene Wert aber eher etwas zu gross, so dass in Wirklichkeit die Verhältnisse etwas günstiger liegen.

Unterschied zwischen der dem Bromid entsprechenden Menge und der, die zur beginnenden Ausfällung von Chlorid zugesetzt werden darf, 1·7 %. Die Anwendung dieser Trennungsmethode erscheint daher mindestens auf den Fall beschränkt, dass $a' = {}^1/_2\, a$ ist. Es kommt aber als zweiter erschwerender Umstand hinzu, dass das Eintreten des Ausfallens von Thallochlorid durch den nicht sehr ausgesprochenen Unterschied in der Farbe des Thallobromids und -chlorids nicht so scharf erkannt werden kann wie beim Jodid. Wäre nicht noch eine weitere und, wie sich zeigen wird, in stärkerm Masse in die Erscheinung tretende Fehlerquelle vorhanden, dann dürfte man wohl erwarten, dass unter den angegebenen Konzentrationsbeschränkungen infolge des Mitausfallens von Chlorid leicht zu hohe Resultate für das Bromid erhalten werden würden.

Statt dessen ist das Gegenteil konstatiert worden; die unter verschiedenen Bedingungen (d. h. mit verschiedenen Zusätzen) erhaltenen Mengen Thallobromid betrugen nur 90 % von den angewendeten. Dies leuchtet sofort ein, wenn man beachtet, dass 100 ccm einer bei 20° an Thallobromid gesättigten Lösung 0·0467 g enthalten. Wenn die tatsächlich in diesem Volumen des Filtrats enthaltene Menge wegen der Gegenwart anderer Salze auch nicht unwesentlich kleiner sein kann, so wird, da z. B. 0·25 g Kaliumbromid 0·5963 g Thallobromid entsprechen, ein Fehler von der beobachteten Grössenordnung für diese Menge ganz verständlich.

Es ist weiterhin klar, dass die Trennung mit der bereits erwähnten Beschränkung trotzdem ausführbar erscheint, wenn es gelingt, die Löslichkeit des Bromids durch Zusatz eines indifferenten Stoffes genügend zu vermindern, ohne das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte wesentlich zu vergrössern.

Die Ergebnisse der Versuche von Jannasch und Aschoff stehen mit den aus der obigen Betrachtung gezogenen Schlüssen in befriedigendem Einklange, wenn man bedenkt, dass die der Beurteilung zu Grunde gelegten Zahlen sich nicht auf dieselbe Temperatur beziehen, bei denen die Versuche gemacht wurden, und auf reines Wasser, während jene Forscher, wie erwähnt, noch Zusätze anwandten, über deren Einfluss keine ausreichenden Angaben gemacht sind.

Es möge im Anschluss hieran ausdrücklich betont werden, dass die Tragweite der Überlegungen erst nach einer experimentellen Begrenzung ihrer Anwendbarkeit auf konkrete Fälle beurteilt werden kann. So viel lässt sich indessen schon jetzt sagen, dass sie voraussichtlich leichter zu einer vollständigen Lösung eines Problems und zu einer

präzisern Begrenzung der Bedingungen eines Verfahrens führen werden, als es auf rein empirischem Wege der Fall ist.

VII. Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der Arbeit lassen sich kurz in folgende Sätze zusammenfassen:

Es ist eine Modifikation des Sättigungsgefässes nach Kohlrausch zu Löslichkeitsbestimmungen durch Leitfähigkeitsmessung (bei konstanter Temperatur) erprobt worden, mit dem Ergebnis, dass das Leitvermögen der gesättigten Lösung von Stoffen mit der Löslichkeit des Silberchlorids auf diesem Wege ohne grosse Mühe auf wenige Prozente genau bestimmt werden kann. In dem Masse, wie die Änderung des Leitvermögens vom Lösungsmittel durch Aufnahme des Bodenkörpers unter den Wert 10^{-6} sinkt, werden die möglichen prozentischen Fehler grösser. Auch der absolute mittlere Fehler ist entsprechend den verschiedenen Vorkehrungen bei den einzelnen Stoffen verschieden, so dass sich mit Bezug auf die erreichbare Grenze der absoluten Genauigkeit nur sagen lässt, dass der maximale mittlere Fehler des Mittelwerts aus einer Serie von etwa vier Versuchen nach hinreichender Erfahrung nötigenfalls immer auf $0{\cdot}006—0{\cdot}01 . 10^{-6}$ gebracht werden kann. Durch Anstellung mehrerer unabhängiger Serien kann die Sicherheit des Resultats vielfach noch erhöht werden. Von der absoluten Grösse des Leitvermögens der gesättigten Lösung hängt es natürlich ab, ob man diese Genauigkeit erstreben muss, um die durch die methodischen Fehler gegebene Grenze der relativen Genauigkeit, die man etwa zu 2—3 ‰ annehmen kann, zu unterschreiten.

Da zunächst noch keine Gewissheit darüber besteht, in welchem Masse die Löslichkeit schwer löslicher Stoffe durch Zusatz eines Salzes mit einem gleichen Ion (bei der elektrometrischen Bestimmung) auch physikalisch vermindert wird, erscheint es zur Zeit nicht begründet, der elektrometrischen Methode ohne weiteres den Vorzug zu geben. — Die Methode der Leitfähigkeitsmessung gewährt im besondern noch den Vorzug, dass sie den Verlauf der Auflösung verfolgen lässt.

Von den möglichen zufälligen Fehlerquellen ist der Auflösung von Glas jedenfalls der geringste — wenn überhaupt ein erkennbarer — Einfluss auf die Resultate zuzuschreiben. Die Abgabe von leitendem Material durch die Elektroden an die Lösung, welche eine Zunahme des Leitvermögens bewirkt, ist, wie in Abschnitt 48 gezeigt worden ist, an der unscharfen Beendigung der Sättigung eines Versuchs und durch Abnahme der Endwerte bei aufeinanderfolgenden Aufgüssen einer Serie

mit demselben Bodenkörper zu erkennen. Bisweilen macht sich nach sorgfältiger Auswässerung der Elektroden das Gegenstück zu dieser Erscheinung mit dem entgegengesetzten Einfluss auf das Resultat, und zwar besonders bei solchen Stoffen geltend, die leicht durch das Platin adsorbiert werden (vergl. Abschnitt 27).

Die unscharfe Beendigung der Sättigung kann noch den andern Grund haben, dass der Bodenkörper beim Rotieren feiner verteilt wird (Abschnitt 27). Diese Erscheinung ist an dem langsamer erfolgenden Absetzen des Bodenkörpers ganz unzweideutig zu erkennen.

Der Einfluss der Korngrösse auf die Löslichkeit ist bemerkt worden, beträgt aber in den Fällen, in denen die Abweichung in den Ergebnissen mit verschiedenen Präparaten desselben Stoffes unzweideutig auf diesen Umstand zurückzuführen ist, nur 1—2 %. Es scheint daher für die meisten Zwecke zulässig, die Korngrösse indirekt durch Angabe der Herstellungsweise des Stoffes zu definieren (Abschnitt 11). — Das Auftreten des Einflusses steht wahrscheinlich mit der langsamen Umwandlung in grössere Körner in Zusammenhang.

Der Einfluss von okkludierten Beimengungen ist durch sorgfältiges Auswässern wahrscheinlich hinreichend weit eliminiert worden. Die Fälle, in denen in dieser Beziehung Unsicherheit besteht, sind speziell hervorgehoben worden.

Ein Einfluss der Verunreinigungen (Kohlensäure) des Wassers auf die Löslichkeit wurde nur beim Bleikarbonat in ausgesprochener Weise konstatiert. In den andern Fällen, in denen keine merkliche chemische Umsetzung des gelösten Stoffes mit Kohlensäure zu erwarten ist, konnte auch kein die sonstigen Fehler überschreitender Einfluss erkannt werden.

Die Unsicherheit, die bei der Ableitung der Konzentration des gelösten Stoffs aus dem Leitvermögen mit Hilfe der Beweglichkeiten in die schliesslichen Resultate gelangt, ist von Fall zu Fall zu beurteilen. Die entsprechenden Angaben, die eine Schätzung ermöglichen, finden sich in den Abschnitten 51—53.

Mit Bezug auf die Einzelergebnisse verweise ich auf die tabellarische Zusammenstellung in Abschnitt 54.

Als Ergebnis allgemeinen Charakters ist eine Betrachtung über die Verwertung der Löslichkeit und des Löslichkeitsproduktes sowie der Kenntnisse über Löslichkeitsbeeinflussung zur Beurteilung der M ö g l i c h k e i t der Trennung verwandter Ionen durch Fällen mit einem andern Stoffe zu nennen, die m i n d e s t e n s zur Entwerfung eines Planes für die erschöpfende Behandlung eines Problems nützlich ist (Abschnitt 56).

Die auf Grund dieser Überlegungen für einen bestimmten Fall abgeleiteten Ergebnisse stehen mit den Resultaten einer Untersuchung der Herren Jannasch und Aschoff in befriedigender Übereinstimmung.

Im übrigen ist diese Arbeit nur als ein Vorstoss in dieses Gebiet anzusehen, der auf zahlreiche Fragen speziellen und allgemeinen Charakters und zur Entwerfung eines Planes für die erfolgreiche weitere Bearbeitung des Gebietes geführt hat.

Herrn Geheimrat Prof. Dr. W. Ostwald spreche ich für die reichliche Bewilligung von Institutsmitteln, ohne die ich diese Untersuchung nicht hätte ausführen können, meinen verbindlichsten Dank aus.

Leipzig, im Oktober 1903.

Ein Beitrag zu den Rotationserscheinungen der Laktose.

Von

Heinrich Trey.

Das eigenartige Phänomen der Drehungsänderung von Lösungen der Zuckerarten hat seit etwa sechs Dezennien das Interesse verschiedener Forscher gefesselt und ist wiederholt Gegenstand einer mehr oder weniger eingehenden Bearbeitung gewesen. Während wir nun aber über die durch Dubrunfaut 1846 entdeckte Multirotation der Glykose[1]), dem ersten Beispiel solcher Vorgänge, eine recht ausgiebige Literatur besitzen, ist das vorhandene experimentelle Material für die in weiterer Folge aufgefundenen Multi- und Minusrotationserscheinungen der andern Zuckerarten ein spärliches und lückenhaftes. Eine erneute Prüfung der bekannten Daten und eine Erweiterung derselben erscheint mir darum nicht unwichtig, und hat deshalb die vorliegende Arbeit den Zweck, zunächst die Kenntnisse über den Milchzucker, dieser sowohl die Multirotation, als zugleich auch in ausgedehnterm Mass die Minusrotation aufweisenden Zuckerart, zu fördern und dadurch die Erforschung der diesen besondern Erscheinungen zu Grunde liegenden Gesetzmässigkeiten zu erleichtern. Berücksichtigt man ferner, welch' hohen Grad von Vervollkommnung die Messapparate heutigen Tags erreicht haben, und dass darum auch die Bestimmungen optischer Werte eine weit grössere Genauigkeit gewährleisten, als ehedem, so erscheint auch aus diesem Grunde die Wiederaufnahme von Untersuchungen über das Phänomen der Drehungsänderungen nicht nur berechtigt, sondern auch geboten. Schliesslich beansprucht der Milchzucker noch insofern ein besonderes Interesse, als derselbe die einzige Zuckerart ist, die aus dem Tierreich stammt.

Vom Milchzucker lassen sich nach Hesse[2]) und Schmöger[3]) fünf Modifikationen unterscheiden, von welchen jedoch nur zwei in

[1]) Compt. rend. **23**, 42.
[2]) Lieb. Ann. **176**, 98.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 1913; **14**, 2121; **15**, 1455.

ausgesprochenem Mass ein sich in der Lösung änderndes Drehvermögen besitzen. Es sind dieses der gewöhnliche Milchzucker oder das Milchzuckerhydrat und das zuerst von Erdmann[1]) beschriebene Milchzuckeranhydrid. Auf diese beiden Formen erstreckt sich die nun folgende von mir ausgeführte Experimentaluntersuchung.

Bei derselben bediente ich mich eines Landolt-Lippichschen Polarisationsapparates von veränderlicher Länge (für Röhren von 1—5 dcm) mit dreiteiligem Gesichtsfelde, welcher mir in vorzüglicher Ausstattung durch die Firma Paul Altmann in Berlin geliefert worden ist. Der Apparat ist ähnlich dem in Landolts: „Das optische Drehungsvermögen, 1898 Seite 323" abgebildeten konstruiert. Wie bei diesem, lassen sich die optischen Teile auf einer starken, gusseisernen optischen Bank verschieben und durch Schrauben festklemmen, doch entbehren der Polarisator und Analysator jenes Mechanismus, mittels dessen, bei dem von Landolt beschriebenen Instrument, durch Zahngetriebe und Fixierungsschrauben auch eine Bewegung dieser Teile in vertikaler Richtung ermöglicht wird. Durch Fortlassung der Vorrichtung stellt sich der Apparat beträchtlich wohlfeiler, wird seine Anwendbarkeit für die verschiedensten Zwecke durchaus nicht beeinträchtigt und gewinnt derselbe hierdurch nur an Stabilität. Bei einem Teil meiner Beobachtungen über die Multirotationsverhältnisse der Glykose[2]) habe ich den grossen Landolt-Lippichschen Apparat[3]) benutzt. Ermöglicht letzterer mittels einer Trommelvorrichtung auch eine weit feinere Ablesung (bis zu $^{1}/_{1000}{}^{0}$, Zehntausendstelgrade lassen sich noch schätzen), während mit dem bei der vorliegenden Arbeit angewandten Polarimeter an der mit Nonius versehenen Teilung nur Hundertstelgrade bestimmt werden können, so besitzt dieser Apparat dafür den Vorzug weit grösserer Handlichkeit, ein Umstand, welcher sich besonders geltend macht bei der Anstellung von Versuchen über die Geschwindigkeit von Rotationsänderungen. Ausserdem sei hier bemerkt, dass die so weitreichende Ablesungsvorrichtung des grossen Landolt-Lippichschen Apparates wohl nur in den seltensten Fällen von ausschlaggebender Bedeutung zu sein vermag. Handelt es sich um optisch-aktive Substanzen, welche ein grosses Drehvermögen besitzen, oder solche, deren Löslichkeit nicht zu gering ist, so fallen kleine Einstellungs- und Ablesungsfehler nicht allzu sehr ins Gewicht, da man in diesen Fällen selbst bei Anwendung kürzerer Beobachtungsröhren relativ

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 2180.

[2]) Diese Zeitschr. **18**, 193 (1895) und **22**, 424 (1897).

[3]) Landoldt, „Das optische Drehungsvermögen." 1898. Seite 323.

grosse Winkelwerte erhält. Sind es dagegen nur gering drehende Körper, oder sind die Substanzen wenig löslich, und sucht man darum die Winkelwerte durch die Benutzung längerer Beobachtungsröhren zu steigern, so wird durch die dickere Flüssigkeitsschicht und meistens auch durch unvermeidliche geringe Trübungen derselben die Einstellung unsicherer, und in solchen Fällen die genauere Ablesungsvorrichtung illusorisch. Schliesslich gewährt, bei dem bei dieser Arbeit zur Anwendung gekommenen Apparat die Dreiteilung des Gesichtsfeldes, wie Lippich durch seine Beobachtungen nachgewiesen hat, im Maximum das Doppelte der Genauigkeit des zweiteiligen. Da ich mehrere Tausend Beobachtungen ausgeführt, halte ich mich zu den vorstehenden Bemerkungen berechtigt und füge nur noch hinzu, dass bei andauerndem Arbeiten mit dem Polarimeter die Dreiteilung des Gesichtsfeldes die Augen weit weniger ermüden lässt.

Als Ausgangsmaterial für die nun folgenden Untersuchungen diente ein von Merck bezogenes Präparat, kristallisierter Milchzucker. Derselbe wurde vor seiner Anwendung durch Umkristallisieren aus einer Lösung in Wasser gereinigt und zeigte getrocknet einen Schmelzpunkt von 201—202°. Aus diesem gereinigten Milchzucker habe ich sodann durch Auflösen desselben und nachheriges Abdampfen der Lösung in einer Platinschale auf einem Chlorcalciumbade bei 115°, nach Erdmann[1]), die wasserfreie Modifikation in grösserer Menge hergestellt und das Produkt bei 100° bis zum konstant bleibenden Gewicht getrocknet. Es wurde so ein feinkristallinischer, leicht löslicher Körper erhalten, welcher bei 193° teilweise zu schmelzen begann und sich sodann bei 201—202° unter starker Ausdehnung und Bildung einer schaumigen Masse zersetzte. Hierbei sei noch erwähnt, dass es mir nicht gelang, beim raschen Abdampfen einer Lösung von Milchzucker auf dem Wasserbade, selbst bei Anwendung der Vakuumpumpe, etwas anderes, als gewöhnlichen Milchzucker zu erhalten[2]).

Zu weiterm Gebrauch habe ich sowohl den wasserhaltigen, als auch den wasserfreien Milchzucker in einem Achatmörser aufs feinste gepulvert und sodann durch feinste seidene Müllergaze gebeutelt, um eine möglichst schnelle Lösung beider bewirken zu können.

Zunächst gebe ich die von mir angestellten Versuche zur Bestimmung der konstanten Rotation des gewöhnlichen und des wasserfreien Milchzuckers.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 2180.

[2]) Vergl. Schmöger, Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 1915; **25**, 1455.

Bestimmung der konstanten Drehung.

In einem bei 17·5° genau tarierten 20 ccm-Kölbchen wurden 1·8000 g, resp. 0·9000 g gewöhnlichen Milchzuckers abgewogen, derselbe in 10 ccm Wasser gelöst, die Lösung eine Viertelstunde im Sieden erhalten und nach dem Erkalten zur Flüssigkeit bei 17·5° Wasser bis zur Marke hinzugefügt. Die Lösung wurde sodann polarisiert.

Zur Berechnung der spezifischen Drehung $[\alpha]_D$ bei diesem Versuch, wie bei allen folgenden, diente das Schema: $[\alpha]_D = \frac{100.\alpha}{l.c}$, in welchem:

c = der Konzentration, = Anzahl Gramme aktiver Substanz in 100 ccm der Lösung,
α = dem für gelbes Natriumlicht beobachteten Drehungswinkel,
l = Länge der angewandten Flüssigkeitssäule in Dezimetern.

Unter T ist die jeweilige Temperatur, unter w der beobachtete Winkel und unter $[\alpha]_D$ die spezifische Drehung angegeben. Alle Beobachtungen wurden bei gelbem Natriumlicht gemacht.

Tabelle 1.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 9·0000 g Laktosehydrat. Länge des Rohrs 2 dcm.

T	w	$[\alpha]_D$ berechnet f. d. Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$	$[\alpha]_D$ berechnet f. d. Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
17·5°	9·38°	52·11°	54·85°

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	w	$[\alpha]_D$ Hydrat	$[\alpha]_D$ Anhydrid
17·5°	7·06°	52·37°	55·04°

Die gleiche Bestimmung der konstanten Drehung des wasserfreien Milchzuckers, 2·1375 g, resp. 1·0687 g desselben in einem 25 ccm-Kölbchen gelöst, gekocht und bei 17·5° mit Wasser bis zur Marke angefüllt, ergab:

Tabelle 2.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 8·5500 g Laktoseanhydrid. Länge des Rohrs 2 dcm.

T	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
17·5°	9·40°	54·97°

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid. Länge des Rohrs 3 dcm

T	w	$[\alpha]_D$
17·5°	7·02°	54·74°

Es sei noch bemerkt, dass die untersuchten Lösungen bei einer nach zehn Tagen wiederholten Bestimmung dieselbe Drehung ergaben, die nach dem Kochen erhaltene Enddrehung also keine weitere Ände-

rung aufwies. Die angegebenen Winkel sind Mittelwerte aus je sieben Einstellungen.

Aus den vorstehenden Daten ist zu ersehen, dass die durch Kochen bewirkte konstante Drehung $[\alpha]_D$ des Laktosehydrats und des Laktoseanhydrids nur in geringem Masse durch die Konzentration der Lösung sich beeinflusst erweist.

Einfluss der Temperatur auf die konstante Drehung.

Zur Bestimmung der relativen Abhängigkeit der Endrotation beider Modifikationen der Laktose von der Temperatur habe ich die folgenden Versuche angestellt. Ich bediente mich hierbei eines Wärmekastens von der in Landolts: „Das optische Drehungsvermögen, 1898 Seite 322“ angegebenen Form.

Eine Lösung von Laktosehydrat, 0·9000 g in einem 20 ccm-Kölbchen, nach dem Kochen bei 17·5° bis zur Marke aufgefüllt, wurde in das 1 dcm lange Beobachtungsrohr des Wärmekastens gegeben, dieser durch Füllen mit Eisstücken auf 0° abgekühlt und nach geeigneter Zeit die Lösung polarisiert. Nach dem Schmelzen des Eises wurde der Apparat durch Erwärmen mittels des Gasbrenners successive auf höhere Temperaturen gebracht und die Ablesungen hierbei wiederholt.

Tabelle 3.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat. Länge des Rohrs 1 dcm.

T	w	$[\alpha]_D$ berechnet f. d. Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O$	$[\alpha]_D$ berechnet f. d. Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
0°	2·26°	50·23°	52·86°
20	2·25	50·00	52·64
40	2·19	48·66	51·23
60	2·14	47·55	50·06
80	2·08	46·23	48·66

Ein weiterer Versuch, bei welchem 1·8000 g Laktosehydrat im 20 ccm-Kölbchen abgewogen, jedoch nach dem Kochen der Lösung diese bei 0° bis zur Marke aufgefüllt wurde, zeigte die folgenden Werte:

Tabelle 4.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 9·0000 g Laktosehydrat. Länge des Rohrs 1 dcm.

T	w	$[\alpha]_D$ berechnet f. d. Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O$	$[\alpha]_D$ berechnet f. d. Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
0°	4·77°	53·01°	55·78°
20	4·70	52·23	54·96
40	4·61	51·23	53·92

T	*w*	$[\alpha]_D$ berechnet f. d. Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O$	$[\alpha]_D$ berechnet f. d. Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
60°	4·54°	50·46°	53·10°
80	4·35	48·34	50·88
100	4·22	46·89	49·35

Eine analog, wie im vorigen Versuch, für das Anhydrid ausgeführte Bestimmung, 2·1375 g desselben im 25 ccm-Kölbchen gelöst, nach dem Kochen bei 0° aufgefüllt, ergab:

Tabelle 5.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 8·5500 g Laktoseanhydrid. Länge des Rohrs 1 dcm.

T	*w*	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
0°	4·74°	55·44°
10	4·69	54·86
20	4·65	54·39
40	4·57	53·44
60	4·44	51·93
80	4·27	49·94
100	4·18	48·89

Auch die vorstehend aufgeführten Winkelwerte sind das Mittel aus je sieben bei den betreffenden Temperaturen gemachten Einstellungen. Unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen ergibt sich somit bei steigender Temperatur eine fortschreitende Verminderung des Winkelwertes für die konstante spezifische Rotation sowohl des gewöhnlichen Milchzuckers, als auch des Anhydrids desselben. Es sei jedoch hierbei erwähnt, dass die in vorstehender Weise erhaltenen Drehungsänderungen durch die Temperatur nur einen relativen Wert beanspruchen und keineswegs zur Basis der Berechnung entsprechender Temperaturkoeffizienten dienen können. Wollte man exakte einwandfreie Daten in dieser Beziehung erhalten, so wäre dabei zu berücksichtigen, dass, da der Drehungswinkel optisch aktiver Substanzen bekanntlich von der Länge der durchstrahlten Schicht und von der Konzentration der Lösung abhängig ist, der wahre Einfluss der Temperatur auf die spezifische Drehung der betreffenden Lösung daher erst erhalten werden kann, wenn man diesen Umständen voll Rechnung trägt. Denn durch die successive Erwärmung einer Lösung ändert sich ja entsprechend auch deren Gehalt an optisch aktiver Substanz, da dieselbe Menge letzterer dadurch in einem grössern Volumen der Flüssigkeit gelöst ist, anderseits erleidet ja aber auch die Länge der Beobachtungsröhre durch eine Temperatursteigerung eine Änderung. Sind die hierdurch bedingten Abweichungen

von den wahren Werten voraussichtlich auch nicht gross, so dürften dieselben immerhin bei völlig genauer Bestimmung dieser Verhältnisse nicht vernachlässigt werden. Soviel mir aus der einschlägigen Literatur bekannt, scheint diesem Umstand bei der Bestimmung des Einflusses der Temperatur auf die Drehung optisch aktiver Körper nicht immer die genügende Beachtung geschenkt worden zu sein. Ich habe davon Abstand genommen, eine genauere Untersuchung dieser Verhältnisse durchzuführen, da dieselben bei der vergleichenden Bestimmung der zeitlich verlaufenden Rotationsänderungen weniger in Betracht kommen.

Die nun folgenden Versuche sind angestellt worden, um ein Mass für die Geschwindigkeit der Rotationsänderung des Laktosehydrats und Laktoseanhydrids bei wechselnden Mengen derselben und bei verschiedenen Temperaturen zu erhalten. Sie dienen anderseits als Basis für die Beurteilung der Beeinflussung der Vorgänge bei der Anwendung verschiedener Lösungsmittel und bei Gegenwart verschiedener Agenzien.

Einfluss der Menge und der Temperatur auf die Drehungsänderung des Laktosehydrats und des Laktoseanhydrids.

Bei der Anstellung der Versuche wurde das folgende Verfahren eingeschlagen. Ich habe in einem zuvor genau kalibrierten 25 ccm-Kölbchen die entsprechende Menge gepulverten und gebeutelten Laktosehydrats, resp. Laktoseanhydrids abgewogen, dann mit 10 ccm Wasser unter Umschütteln die Lösung der Substanz bewirkt, drei Minuten nach Beginn des Versuchs die Flüssigkeit bis zur Marke ergänzt und sodann ins Polarisationsrohr gebracht. Zur Erlangung einer konstanten Temperatur wurde das Wasser eines grossen Thermostaten durch den durch mehrfache Umwicklung mit Asbestpappe gegen Wärmeverlust möglichst geschützten Mantel der Beobachtungsröhre geleitet. Unmittelbar neben derselben war ein Thermometer, dessen Kugel das abfliessende Wasser umspülte, eingeschaltet, sowohl zur Kontrolle der Temperatur, als auch, um den Wasserzufluss entsprechend zu regeln.

Für den gewöhnlichen Milchzucker ist von Urech[1]) gezeigt worden, dass der Verlauf der Drehungsverminderung sich in gleichem Sinne vollzieht, wie bei der Rohrzuckerinversion, doch ist das von ihm hierfür erbrachte experimentelle Material nur sehr dürftig. Ob dagegen der Rotationszunahme des Laktoseanhydrids etwa eine gleiche Gesetzmässigkeit zu Grunde liegt, darüber habe ich in der einschlägigen Literatur keine Angaben finden können.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 2132; **16**, 2270.

Ich habe die Geschwindigkeitskonstanten für die erhaltenen Winkel berechnet und mich dabei der bekannten Formel von Wilhelmy $\log \frac{1}{1-\frac{x}{b}} = c.t$[1]) bedient und für die Berechnung des Wertes $\log \frac{1}{1-\frac{x}{b}}$ die von W. Ostwald[2]) gegebene Tabelle benutzt. In dem Ausdruck $\log \frac{1}{1-\frac{x}{b}}$ oder $\log b - \log(b-x)$ ist b = dem ganzen durchlaufenen Winkel (beobachtete Anfangsdrehung minus beobachteter Enddrehung für das Laktosehydrat, — resp. Enddrehung minus Anfangsdrehung für das Laktoseanhydrid) gesetzt und x = dem zur Zeit t beobachteten Winkel. Unter $t = \infty$ ist der nach passender Zeit als Mittel aus mehrern Einstellungen (gewöhnlich sieben) beobachtete Winkel der konstanten Drehung gegeben.

In den folgenden Tabellen ist T = der bei den Versuchen eingehaltenen Temperatur, t = der Zeit in Minuten, welche verflossen, nachdem der erste Tropfen Wasser mit dem Milchzucker in Berührung getreten, w = dem zur Zeit t beobachteten Winkel (während zweier Minuten wurden fünf Einstellungen gemacht und das Mittel derselben für die Mitte dieser Zeit gültig angenommen), $[\alpha]_D$ = der spezifischen Drehung, C = der Geschwindigkeitskonstante [$\log b - \log(b-x)$ dividiert durch t].

Tabelle 6.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$	$\log b - \log(b-x)$	C
25°	—	(11·97°)	—	—	—
	15	10·80°	80·00°	1194	79·60
	25	10·20	75·56	1962	78·48
	35	9·57	70·89	2948	84·23
	45	9·16	67·85	3738	83·07
	55	8·86	65·63	4421	80·38
	65	8·60	63·71	5114	78·68
	75	8·47	62·75	5510	73·47
	∞	7·10	52·60	—	—
					79·70

[1]) Pogg. Ann. **81,** 413 und 499.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie, N. F. **29,** 385.

Tabelle 7.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$	$\log b - \log(b-x)$	C
20°	—	(11·97°)	—	—	—
	10	11·27°	83·47°	668	66·80
	20	10·58	78·38	1446	72·30
	30	10·11	74·89	2067	68·90
	40	9·80	72·59	2534	63·35
	50	9·37	69·40	3275	65·50
	130	7·73	57·27	8652	66·56
	∞	7·06	52·30	—	—
					67·27

Tabelle 8.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·2500 g Laktosehydrat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$	$\log b - \log(b-x)$	C
25°	—	(5·99°)	—	—	—
	10	5·56°	82·37°	809	80·90
	20	5·20	77·01	1626	81·30
	30	4·91	72·74	2417	80·57
	40	4·68	69·33	3168	79·20
	50	4·48	66·37	3946	78·92
	60	4·35	64·45	4537	75·62
	∞	3·46	51·26	—	—
					79·42

Tabelle 9.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2752 g Laktoseanhydrid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$	$\log b - \log(b-x)$	C
25°	6	5·26°	41·02°	—	—
	20	5·63	43·89	1126	56·30
	30	5·78	45·06	1681	56·03
	40	5·93	46·24	2318	57·95
	50	6·04	47·09	2853	57·06
	60	6·14	47·87	3404	56·73
	∞	6·88	53·64	—	—
					56·81

Tabelle 10.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·1375 g Laktoseanhydrid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$	$\log b - \log(b-x)$	C
25°	6	2·51°	39·13°	—	—
	20	2·72	42·41	1099	54·95

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$	$\log b - \log(b-x)$	C
25°	30	2·81°	43·81°	1670	55·67
	40	2·89	45·06	2249	56·23
	50	2·96	46·15	2829	56·58
	60	3·02	47·09	3397	56·62
	∞	3·45	53·79	—	—
					56·01

Tabelle 11.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 1·0688 g Laktoseanhydrid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$	$\log b - \log(b-x)$	C
25°	6	1·25°	38·99°	—	—
	20	1·34	41·80	923	46·15
	30	1·38	43·05	1407	46·90
	40	1·42	44·30	1949	48·73
	50	1·45	45·24	2407	48·14
	60	1·48	46·17	2919	48·65
	∞	1·72	53·55	—	—
					47·71

Behufs bessern Überblicks über den Einfluss der Temperatur auf die Rotationsänderungen des Laktosehydrats und Laktoseanhydrids lasse ich noch zwei bei 0° bestimmte Versuchsreihen folgen. Bei dem ersten dieser Versuche wurde der zum Polarisationsapparat gehörige, vorhin angeführte Wärmekasten benutzt. Da sich jedoch erwies, dass die Vergoldung der Metallröhre desselben wenig widerstandsfähig ist, denn bereits nach der Polarisation wässriger Laktoselösung bei 100° zeigte sich der Goldbelag der Röhre korrodiert, bediente ich mich beim zweiten, wie auch bei den später folgenden bei 0° ausgeführten Versuchen eines etwas modifizierten Apparats. Bei letzterm, welcher aus einem entsprechend grössern, mit Asbestpappe bekleideten Blechkasten bestand, war die 1 dcm lange Metallröhre durch eine Glasröhre von 2 dcm Länge, mit vertikal angeschmolzenem Einfüllrohr, ersetzt, wobei, um beim Füllen des Kastens mit Eisstücken die Beobachtungsröhre zu schützen, sie mit einem Mantel von perforiertem Blech umgeben war. Das Rohr war mittels Gummistopfen in den Wänden des Kastens befestigt, um einem etwaigen Zerspringen des erstern durch die verschiedene Ausdehnung des Glases und Metalls vorzubeugen[1]). Durch Anwendung eines Glasrohrs wird es ermöglicht, auch Säure enthaltende Flüssigkeiten bei 0°

[1]) Den nach meiner Angabe gefertigten Wärmekasten habe ich von P. Altmann, Berlin, bezogen.

zu untersuchen, was bei Benutzung eines Metallrohrs, selbst wenn es vergoldet, ausgeschlossen ist, da ein Unterfressen des Goldbelags durch die saure Lösung gar zu leicht eintreten kann.

Es sei noch bemerkt, dass bei diesen Versuchen sich das Kölbchen mit der abgewogenen Substanzmenge in einem Bade mit schmelzendem Eis befand, wobei die Lösung des Milchzuckers durch Hin- und Herschwenken des Kölbchens mit vorher gleichfalls auf 0° gehaltenen Wassers bewirkt wurde. Nach erfolgter Lösung und dem Auffüllen bis zur Marke wurde der Inhalt des Kölbchens möglichst schnell in das durch Eis auf 0° vorgekühlte Polarisationsrohr gebracht. Auch hier ist die Zeit t von dem Augenblick an gerechnet, in welchem der erste Tropfen Wasser mit der Laktose in Berührung getreten.

Tabelle 12.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat. Länge des Rohrs 1 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$	$\log b - \log(b-x)$	C
0°	15	3·99°	88·67°	—	—
	45	3·87	86·00	399	7·53
	55	3·82	84·89	488	8·87
	75	3·78	84·01	611	8·15
	200	3·52	78·21	1511	7·56
	270	3·40	75·56	1999	7·40
	310	3·32	73·77	2357	7·60
	∞	2·39	53·11	—	—
					7·85

Tabelle 13.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 8·5500 g Laktoseanhydrid. Länge des Rohrs 2 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$	$\log b - \log(b-x)$	C
0°	10	6·82°	39·88°	—	—
	40	6·98	40·83	285	7·12
	50	7·02	41·05	359	7·18
	60	7·06	41·29	435	7·25
	80	7·15	41·81	610	7·63
	100	7·21	42·16	730	7·30
	∞	9·34	54·62	—	—
					7·30

Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten ist bei den Versuchen bei 0° der nach 15, resp. 10 Minuten erhaltene Winkel angenommen, ebenso auch bei den Versuchen der Tabellen 9, 10 und 11 der nach Verlauf von sechs Minuten bestimmte Winkel. Dagegen wurde bei den Versuchen der Tabellen 6, 7 und 8 ein dem bei 0° gefundenen Wert entsprechend berechneter Winkel (in Klammern angegeben) sup-

poniert, weil infolge des verhältnismässig schnellen Verlaufs des Vorganges bei 20 und 25° und der relativ langsam sich vollziehenden Lösung des Laktosehydrats wegen der erst nach 10, resp. 15 Minuten erhaltene Winkel nicht als Anfangsrotation angesehen werden kann, bei 0° aber die Reaktion beträchtlich verlangsamt wird. Ich halte dieses Verfahren insofern für zulässig, als, wie aus den vorhergehenden Bestimmungen sich ergibt, die konstante spezifische Drehung im Temperaturintervall von 0—20° sich relativ nur wenig ändert, der supponierte daher dem wahren Wert wohl ziemlich nahe kommen dürfte.

Aus den vorstehenden Tabellen ist ersichtlich, dass der Gang sowohl der Drehungsverminderung des Laktosehydrats, als auch der Drehungszunahme des Laktoseanhydrids von der vorhandenen Menge, wie auch von der Temperatur sich beeinflusst erweist. Bei grösserer Konzentration der Lösungen erfolgt der Vorgang schneller, und mit der Abnahme der Temperatur vermindert sich die Geschwindigkeit der Drehungsänderungen, was besonders deutlich hervortritt beim Herabgehen bis auf 0°, bei welcher Temperatur erst nach viel längern Zeitintervallen, als bei 25°, die gleichen Werte für das Sinken, resp. Steigen der spezifischen Rotation sich ergeben. Entsprechend dem weit langsamern Verlauf des Vorgangs bei 0° wird auch der Anfangswert bedeutend höher erhalten, und beträgt derselbe, wie aus vorstehendem zu ersehen, für das Laktosehydrat 15 Minuten nach Beginn der Lösung 88·67°, resp. 93·35° und für das Laktoseanhydrid nach Verlauf von 10 Minuten 37·89°, resp. 39·88°. Ein so hoher, resp. niedriger Anfangswert für die spezifische Drehung der beiden Modifikationen des Milchzuckers sind bisher nicht erhalten worden.

Wenngleich auch die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten in der letzten Kolumne der Tabellen nicht überall die genügende Konstanz zeigt, indem die einzelnen Werte mehrfach um einige Prozente vom Mittel abweichen, dürfte das Resultat doch immerhin beweisend genug dafür sein, dass der Verlauf des Vorgangs nicht nur beim Laktosehydrat, sondern auch beim Laktoseanhydrid analog bekannten andern, zeitlich langsam vor sich gehenden chemischen Reaktionen, wie der Inversion des Rohrzuckers, der Multirotation der Glykose, der Zersetzung des Methylacetats u. s. w. sich vollzieht. Ergibt sich somit hierdurch für das Laktosehydrat eine Bestätigung der Anwendbarkeit der Wilhelmyschen Formel für dessen allmählich verlaufende Drehungsverminderung[1]), so lässt sich anderseits auch die zeitlich erfolgende

[1]) Vergl. auch Jukichü Osaka, Diese Zeitschr. **35**, 661 (1900).

Zunahme der spezifischen Rotation des Laktoseanhydrids in die gleiche, bisher für diese Erscheinung noch nicht beobachtete Gesetzmässigkeit einordnen[1]). Der Übersichtlichkeit wegen seien die erhaltenen Daten in der folgenden Zusammenstellung aufgeführt:

Laktosehydrat.

Temperatur	In 100 ccm der Lösung (Wasser)	Geschwindigkeitskonstante
25°	4·5000 g	79·70
20	4·5000	67·27
25	2·2500	79·42
0	4·5000	7·85

Laktoseanhydrid.

Temperatur	In 100 ccm der Lösung (Wasser)	Geschwindigkeitskonstante
25°	4·2752 g	56·81
25	2·1375	56·01
25	1·0688	47·71
0	8·5500	7·30

Während die vorhandene Menge bei beiden Modifikationen des Milchzuckers von relativ nur geringem Einfluss auf die Geschwindigkeit des Rotationsverlaufs zu sein scheint (konzentriertere Lösungen, als die angewandten, konnten nicht untersucht werden, der verhältnismässig geringen Löslichkeit, namentlich des Laktosehydrats wegen), indem bei geringerer Konzentration der Lösung eine niedrigere Konstante erhalten wird, verringert letztere sich dagegen für das Temperaturintervall von 25 bis zu 0° bis fast um den zehnten Teil ihres Wertes. Aus dem vorhergehenden ergibt sich demnach, dass auch bei den Rotationsänderungen der Lösungen des Milchzuckerhydrats, wie auch des Anhydrids die Temperatur von wesentlichem Einfluss ist.

Hierzu sei noch bemerkt, dass, soviel mir bekannt, die bei 0° angestellten Versuche das erste Beispiel der Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten bei dieser Temperatur darbieten.

Einfluss alkoholischer wässriger Lösungen.

Die bei der Untersuchung der Multirotationsverhältnisse der Glykose bei der Anwendung alkoholischer und wässriger alkoholischer Lösungen erhaltenen Ergebnisse[2]) liessen es mir wünschenswert erscheinen, entsprechende Versuche auch mit der Laktose vorzunehmen. Wurden jedoch die Bestimmungen der Drehungsänderungen der Glykose erheb-

---

[1]) Nach der Beendigung und dem Niederschreiben der vorliegenden Arbeit fand ich, dass auch C. S. Hudson dieses bestätigt erhalten hat (Diese Zeitschr. **44**, 487. 1903.)

[2]) Diese Zeitschr. **18**, 197 (1895).

lich erschwert durch deren geringe Löslichkeit in reinen Alkoholen, so erwies sich die Laktose in dieser Beziehung noch unzugänglicher. Selbst nach dem Kochen mit Methyl-, resp. Äthylalkohol zeigte die filtrierte Lösung des Laktosehydrats, in einem 5 dcm langen Rohr polarisiert, nicht die geringste Drehung, auch ergab sich nach dem Abdampfen des Filtrats in einem dünnwandigen, leichten Glasschälchen weder eine Gewichtszunahme des letztern, noch überhaupt ein wahrnehmbarer Rückstand. Das Laktosehydrat ist demnach in absoluten Alkoholen praktisch unlöslich, aber auch das Anhydrid besitzt in denselben nur eine sehr geringe Löslichkeit, wie sich aus dem folgenden ergibt. Eine gewisse Menge Laktoseanhydrid mit überschüssigem Methylalkohol eine Viertelstunde gekocht, nach dem Erkalten filtriert und diese Lösung im Rohr von 5 dcm Länge polarisiert, erhielt ich eine Drehung von 0·46°, welche sich nach Verlauf von zwei Tagen unverändert erwies. 20 ccm derselben Flüssigkeit, im zuvor gewogenen dünnen Glasschälchen auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft, ergab eine Gewichtszunahme von 0·0426 g, mithin enthielten 100 ccm der Lösung 0·2130 g Laktoseanhydrid gelöst. Die konstante spezifische Drehung $[\alpha]_D$ des Laktoseanhydrids in absolutem Methylalkohol wäre demnach gleich 43·81°. Ein in gleicher Weise mit Laktoseanhydrid und absolutem Äthylalkohol unternommener Versuch ergab als Abdampfungsrückstand von 20 ccm — 0·0020 g, gleich einer Löslichkeit von 0·01 g in 100 ccm Äthylalkohol. Die Lösung im 5 dcm-Rohr polarisiert, zeigte keine Drehung.

Zufolge dieser so geringen Löslichkeit musste leider davon Abstand genommen werden das Phänomen der Drehungsänderungen etwa auch in rein alkoholischer Lösung weiter zu verfolgen. Es sei noch eingeschaltet, dass der Rückstand der Lösung in Äthylalkohol sich hygroskopisch erwies, da sich nach einiger Zeit eine Gewichtszunahme des den Abdampfungsrückstand enthaltenden Schälchens zeigte.

Ich wende mich nun zu einer Reihe von Versuchen, welche unternommen wurden, um den Einfluss wechselnder Mengen von Alkohol auf die Drehungsänderungen des Milchzuckers in wässriger Lösung festzustellen. Für das Laktosehydrat konnte dieser Einfluss jedoch nur für eine Lösung im Verhältnis von einem Volumen Äthyl-, resp. Methylalkohol zu drei Volumen Wasser bestimmt werden, weil eine grössere Menge Alkohol bereits Fällung des Laktosehydrats bewirkte. Bei diesen Bestimmungen wurde das folgende Verfahren eingehalten. Die Substanz wurde in einem kalibrierten 50 ccm-Kölbchen mit 10 ccm Wasser in Lösung gebracht, beim Laktosehydrat drei Minuten, beim Laktoseanhydrid zwei Minuten nach Beginn der Lösung eine aliquote Menge des

reinen Alkohols unter Umschwenken der Flüssigkeit hinzugegeben, mit Wasser bis zur Marke nachgefüllt und die Lösung sodann in das 5 dcm lange Polarisationsrohr gebracht. Auch für die hier erhaltenen Winkelwerte sind die Geschwindigkeitskonstanten berechnet, wobei die Anordnung und die Bezeichnung in den einzelnen Tabellen die gleiche ist, wie bisher. Als Anfangswert ist der zehn Minuten nach Beginn der Lösung erhaltene Winkel angenommen worden.

Tabelle 14.

In 100 ccm der Lösung (1 Volumen Methylalkohol und 3 Volume Wasser) 2·2500 g Laktosehydrat. Länge des Rohrs 5 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O$	$\log b-\log(b-x)$	C
25°	10	9·00°	80·00°	—	—
	60	8·26	73·43	1150	19·17
	70	8·14	72·36	1370	19·56
	80	8·03	71·39	1581	19·76
	90	7·95	70·68	1740	19·33
	100	7·83	69·61	1993	19·93
	290	6·70	59·57	5580	19·24
	∞	5·82	51·74	—	—
					19·50

Tabelle 15.

In 100 ccm der Lösung (1 Volumen Äthylalkohol und 3 Volume Wasser) 2·2500 g Laktosehydrat. Länge des Rohrs 5 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O$	$\log b-\log(b-x)$	C
25°	10	9·02°	80·19°	—	—
	60	8·34	74·15	1049	17·48
	70	8·26	73·43	1190	17·00
	80	8·14	72·36	1413	17·66
	90	8·06	71·64	1567	17·41
	100	7·95	70·68	1788	17·88
	∞	5·85	52·01	—	—
					17·49

Die vorstehenden Daten lassen ersehen, dass ein Zusatz von Alkohol zur wässrigen Lösung des Laktosehydrats die Geschwindigkeit der Rotationsverminderung desselben beträchtlich vermindert, und dass die Verzögerung des Vorgangs durch Äthylalkohol in grösserm Mass, als durch Methylalkohol bewirkt wird. In folgendem sind die entsprechenden Versuche mit Laktoseanhydrid aufgeführt, bei welchen, der grössern Löslichkeit des letztern wegen, grössere Mengen der Alkohole in Anwendung gebracht werden konnten.

Tabelle 16.

In 100 ccm der Lösung (3 Volume Methylalkohol und 1 Volumen Wasser) 2·1375 g Laktoseanhydrid. Länge des Rohrs 5 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$	$\log b - \log(b-x)$	C
25°	10	3·66°	34·25°	—	—
	30	3·83	35·83	390	13·00
	40	3·89	36·39	536	13·40
	50	3·94	36·86	663	13·26
	60	3·99	37·34	792	13·20
	70	4·05	37·89	953	13·61
	100	4·18	39·11	1323	13·23
	180	4·49	41·91	2360	13·11
	∞	5·64	52·77	—	—
					13·26

Tabelle 17.

In 100 ccm der Lösung (1 Volumen Methylalkohol und 1 Volumen Wasser) 2·1375 g Laktoseanhydrid. Länge des Rohrs 5 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$	$\log b - \log(b-x)$	C
25°	10	3·92°	36·67°	—	—
	30	4·17	39·01	665	22·17
	40	4·25	39·77	902	22·55
	50	4·33	40·52	1152	23·04
	60	4·38	40·99	1316	21·93
	70	4·43	41·45	1486	21·23
	100	4·65	43·51	2327	23·27
	180	4·96	46·40	3882	21·57
	∞	5·68	53·14	—	—
					22·25

Tabelle 18.

In 100 ccm der Lösung (1 Volumen Methylalkohol und 3 Volume Wasser) 2·1375 g Laktoseanhydrid. Länge des Rohrs 5 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$	$\log b - \log(b-x)$	C
25°	10	4·10°	38·36°	—	—
	30	4·44	41·55	982	32·73
	40	4·53	42·38	1284	32·10
	50	4·63	43·32	1646	32·92
	60	4·71	44·07	1960	32·67
	70	4·80	44·90	2341	33·44
	100	4·99	46·69	3277	32·77
	180	5·32	49·77	5627	31·26
	∞	5·78	54·08	—	—
					32·56

Tabelle 19.

In 100 ccm der Lösung (1 Volumen Methylalkohol und 3 Volume Wasser) 2·1375 g Laktoseanhydrid. Länge des Rohrs 5 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$	$\log b - \log(b-x)$	C
25°	10	4·10°	38·36°	—	—
	30	4·44	41·55	982	32·73
	40	4·53	42·38	1284	32·10
	50	4·63	43·32	1646	32·92
	60	4·71	44·07	1960	32·67
	70	4·80	44·90	2341	33·44
	100	4·99	46·69	3277	32·77
	180	5·32	49·77	5627	31·26
	∞	5·78	54·08	—	—
					32·56

Tabelle 20.

In 100 ccm der Lösung (1 Volumen Äthylalkohol und 1 Volumen Wasser) 2·1375 g Laktoseanhydrid. Länge des Rohrs 5 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$	$\log b - \log(b-x)$	C
25°	10	3·90°	36·50°	—	—
	30	4·04	37·80	367	12·23
	40	4·10	38·36	533	13·33
	50	4·14	38·74	649	12·98
	60	4·17	39·01	738	12·30
	70	4·23	39·58	919	13·13
	100	4·35	40·70	1309	13·09
	∞	5·63	52·67	—	—
					12·84

Tabelle 21.

In 100 ccm der Lösung (1 Volumen Äthylalkohol und 3 Volume Wasser) 2·1375 g Laktoseanhydrid. Länge des Rohrs 5 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$	$\log b - \log(b-x)$	C
25°	10	4·15°	38·83°	—	—
	30	4·41	41·26	771	25·70
	40	4·50	42·10	1072	26·80
	50	4·55	42·57	1249	24·98
	60	4·63	43·32	1549	25·82
	70	4·70	43·97	1830	26·14
	100	4·86	45·46	2547	25·47
	∞	5·75	53·80	—	—
					25·82

Die Drehungszunahme der Lösungen des Laktoseanhydrids erleidet, wie die Tabellen ergaben, durch Zusatz von Alkohol eine gleiche

Beeinflussung, wie die Drehungsverminderung des Laktosehydrats. Wie bei diesem, wird auch beim Anhydrid durch einen steigenden Gehalt sowohl von Methylalkohol, als auch Äthylalkohol die Geschwindigkeit des Vorgangs successive vermindert, und zwar, gleichfalls wie bei der Glykose, durch Äthylalkohol in grösserm Mass, als durch Methylalkohol[1]). Die folgende Zusammenstellung der Geschwindigkeitkonstanten lässt die erhaltenen Beziehungen noch mehr hervortreten.

Geschwindigkeitskonstanten.

Laktosehydrat.

In 100 ccm der Lösung 2·2500 g Laktosehydrat.

Wasser allein	Wasser und Methylalkohol
	3 Vol. + 1 Vol.
Tabelle 8	Tabelle 14
79·42	19·50
	Wasser und Äthylalkohol
	3 Vol. + 1 Vol.
	Tabelle 15
	17·49

Laktoseanhydrid.

In 100 ccm der Lösung 2·1375 g Laktoseanhydrid.

Wasser allein	Wasser und Methylalkohol		
	3 Vol. + 1 Vol.	1 Vol. + 1 Vol.	1 Vol. + 3 Vol.
Tabelle 10	Tabelle 18	Tabelle 17	Tabelle 16
56·01	32·56	22·25	13·26
	Wasser und Äthylalkohol		
	3 Vol. + 1 Vol.	1 Vol. + 1 Vol.	1 Vol. + 3 Vol.
	Tabelle 21	Tabelle 20	Tabelle 19
	25·82	12·84	6·70

Berechnet man das Verhältnis, in welchem die Geschwindigkeit des Vorganges durch den steigenden Alkoholgehalt der wässrigen Lösung vermindert wird, d. h. dividiert man die Konstanten jeder Horizontalreihe vorstehender Tabelle durch die erste, der reinen wässrigen Lösung entsprechende Zahl, so erhält man folgende Werte:

Laktosehydrat.

In 100 ccm der Lösung 2·2500 g Laktosehydrat.

Wasser	Wasser und Methylalkohol
	3 Vol. + 1 Vol.
1	0·2455
	Wasser und Äthylalkohol
	3 Vol. + 1 Vol.
	0·2202

[1]) Vergl. Diese Zeitschr. 18, 202 (1895).

Laktoseanhydrid.

In 100 ccm der Lösung 2·1375 g Laktoseanhydrid.

Wasser	Wasser und Methylalkohol		
	3 Vol. + 1 Vol.	1 Vol. + 1 Vol.	1 Vol. + 3 Vol.
1	0·5813	0·3973	0·2367
	Wasser und Äthylalkohol		
	3 Vol. + 1 Vol.	1 Vol. + 1 Vol.	1 Vol. + 3 Vol.
	0·4610	0·2292	0·1196

Die Verminderung der Geschwindigkeit der Rotationsänderungen des Laktosehydrats, wie auch des Anhydrids, durch den Zusatz von Alkohol erfolgt somit annähernd proportional dem Gehalt des letztern in der Lösung. Dieses Ergebnis stimmt mit dem Verhalten von Glykoselösungen bei wechselnden Mengen an Alkohol überein.

Worauf diese Tatsachen zurückzuführen sind, muss vorläufig freilich dahingestellt bleiben. Dass die Natur des Lösungsmittels das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen beeinflusst, ist ja bekannt, wiewohl die Erklärung hierfür noch aussteht. Vielleicht ist als Ursache dieser Erscheinung eine Verminderung des Dissociationsgrades des Wassers durch Alkohol anzusehen, da, wie von Jukuchü Osaka rechnerisch durchzuführen versucht worden, der Rotationsrückgang der Glykose als eine Funktion der Einwirkung der Wasserstoff- und Hydroxylionen des Wassers zu betrachten wäre[1]), demzufolge eine Verminderung der Konzentration derselben auch eine Verminderung der Geschwindigkeit der Rotationsänderungen zeitigen könnte.

In Bezug auf die Anfangs- und Endrotation zeigen die alkoholischen wässrigen Lösungen der beiden Milchzuckermodifikationen ein analoges Verhalten wie die Glykose. Entsprechend dem höhern Gehalt der Lösungen an Alkohol ergaben sich höhere Werte als in den rein wässrigen Lösungen, gleich wie auch die gesamte Abnahme, resp. Zunahme der spezifischen Rotation durch den Zusatz von Alkohol geändert wird.

Einfluss von Aceton auf wässrige Lösungen der Laktose.

Wie die Untersuchung der Beeinflussung der Rotationserscheinungen der Laktose durch Alkohole, der geringen Löslichkeit in denselben wegen, auf wässrige alkoholische Lösungen beschränkt werden musste, so ergab sich ein Gleiches auch in Bezug auf das Aceton. So wurde von Laktoseanhydrid nach dem Kochen mit Aceton und Filtrieren eine Lösung erhalten, welche keine Drehung zeigte. Der Abdampfungsrück-

[1]) Diese Zeitschr. **35**, 662 (1900).

stand von 20 ccm dieser Lösung betrug nur 0·0006 g, einer Löslichkeit von 0·0030 g Laktoseanhydrid in 100 ccm Aceton entsprechend.

Tabelle 22.

In 100 ccm der Lösung (3 Volume Wasser und 1 Volumen Aceton) 2·2500 g Laktosehydrat. Länge des Rohrs 5 dcm.

T	*t*	*w*	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$	$\log b - \log (b-x)$	*C*
25°	10	8·94°	79·77°	—	—
	60	8·41	74·76	845	14·08
	70	8·33	74·04	987	14·10
	80	8·24	73·24	1154	14·43
	90	8·18	72·73	1269	14·10
	100	8·08	71·85	1467	14·67
	∞	5·94	52·81	—	—
					14·28

Tabelle 23.

In 100 ccm der Lösung (3 Volume Wasser und 1 Volumen Aceton) 2·1375 g Laktoseanhydrid. Länge des Rohrs 5 dcm.

T	*t*	*w*	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$	$\log b - \log (b-x)$	*C*
25°	10	4·16°	38·92°	—	—
	30	4·38	41·08	626	20·87
	40	4·46	41·73	877	21·93
	50	4·52	42·29	1077	21·54
	60	4·57	42·76	1249	20·82
	70	4·62	43·22	1430	20·43
	∞	5·80	54·26	—	—
					21·12

Tabelle 24.

In 100 ccm der Lösung (1 Volumen Wasser und 1 Volumen Aceton) 2·1375 g Laktoseanhydrid. Länge des Rohrs 5 dcm.

T	*t*	*w*	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$	$\log b - \log (b-x)$	*C*
25°	10	4·02°	37·61°	—	—
	20	4·11	38·45	239	11·95
	30	4·15	38·83	350	11·67
	40	4·20	39·29	492	12·30
	∞	5·70	53·33	—	—
					11·97

Wie man sieht, bewirkt auch der Zusatz von Aceton zu den wässrigen Lösungen eine beträchtliche Verminderung der Geschwindigkeit der Rotationsänderungen beider Modifikationen der Laktose. Beim Anhydrid ergibt sich, wie bei den wässrigen alkoholischen Lösungen, mit

steigendem Gehalt an Aceton eine entsprechend weiter reichende Verminderung der Geschwindigkeit der Drehungszunahme.

Auch dieses Verhalten des Milchzuckers hat sein Analogon in der Glykose[1]).

Einfluss der Säuren.

Nach dem bisher festgestellten, im allgemeinen der Glykose ähnlichen Verhalten des Laktosehydrats und auch -anhydrids war zu erwarten, dass deren Drehungsänderungen auch durch Säuren in gleichem Sinne beeinflusst werden würden, wie erstere[2]). Hierbei galt es, zunächst zu ermitteln, in welcher Konzentration die Säuren anzuwenden seien, um hierbei eine Zersetzung der Laktose zu vermeiden, und in welchem Masse die Temperatur sich dabei von Einfluss erweise. Zunächst gebe ich zwei Beobachtungsreihen, bei welchen in folgender Weise verfahren worden. Wie bisher wurde die im 25 ccm-Kölbchen zuvor genau eingewogene Menge des Milchzuckers durch Hinzufügen von 10 ccm Wasser in Lösung gebracht, fünf Minuten nach dem Beginn derselben 10 ccm wässrigen Chlorwasserstoffs hinzugesetzt, die Flüssigkeit mit Wasser bis zur Marke ergänzt, durchgeschüttelt und ins Polarisationsrohr gebracht. Der Gehalt der hinzugefügten Säure ist durch Titrieren mit $^1/_{20}$-norm. Barytwasser bestimmt worden.

Tabelle 25.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktose Hydrat und 1·4580 g Chlorwasserstoff. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	*t*	*w*	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	15	9·59°	71·04°
	25	7·49	55·49
	∞	7·07	52·37

Tabelle 26.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktose Hydrat und 0·1458 g Chlorwasserstoff. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	*t*	*w*	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	15	10·54°	78·09°
	25	9·76	72·38
	35	9·10	67·41
	45	8·46	62·67
	55	8·11	60·08
	65	7·81	57·86

[1]) Vergl. Diese Zeitschr. **22**, 456 (1897).

[2]) Vergl. auch E. O. Erdmann, Jahresbericht **1855**, 671 und Conrad und Guthzeit, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 2575.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O$
25°	75	7·54°	56·75°
	∞	7·10	52·60

Man sieht, dass bei einem Gehalt von $^4/_{10}$-norm. Chlorwasserstoffsäure bei der Temperatur von 25° die Rotationsverminderung äusserst schnell verläuft, und dass selbst bei dem Gehalt von $^4/_{100}$-norm. Säure eine sehr grosse Beschleunigung des Vorgangs resultiert.

Desgleichen vollzieht sich auch die Minusrotation der Lösung des Laktoseanhydrids unter der Einwirkung des Chlorwasserstoffs von denselben Konzentrationsverhältnissen, wie vorstehend, in sehr beschleunigtem Tempo, und zwar gleichfalls dem Gehalt an Chlorwasserstoff entsprechend wie aus den folgenden beiden Beispielen zu entnehmen ist.

Tabelle 27.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 1·4580 g Chlorwasserstoff. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	6·22°	48·50°
	15	6·73	52·47
	20	6·94	54·12
	25	7·00	54·58
	∞	7·01	54·66

Tabelle 28.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 0·1458 g Chlorwasserstoff. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·52°	43·03°
	15	5·68	44·28
	25	6·09	47·47
	35	6·32	49·27
	45	6·51	50·76
	55	6·67	52·00
	65	6·80	53·02
	75	6·87	53·56
	∞	7·00	54·58

Bei einem so schnellen Verlauf des Vorgangs fallen die unvermeidlichen Versuchsfehler zu sehr ins Gewicht, und lässt sich daher der Einfluss der Säuren bei der Temperatur von 25° zahlenmässig nicht genau ermitteln.

Da jedoch die Geschwindigkeit zeitlich langsam verlaufender Reaktionen durch Verminderung der Temperatur bekanntlich eine Verzögerung

erleidet, und auch die Drehungsänderungen des Milchzuckers sich, wie eingangs nachgewiesen worden, dieser Gesetzmässigkeit einordnen, ist die Möglichkeit gegeben, durch Hinabgehen auf eine niedrige Temperaturstufe auch den Einfluss der Säuren auf den Rotationsverlauf zu hemmen und für erstern unter solchen Umständen einigermassen genaue Zahlenwerte zu erhalten. In Bezug auf die Multirotation der Glykose habe ich entsprechende Beobachtungen mit Säuren bei 3° ausgeführt[1]), es gelang mir jedoch dabei nur unter besondern Schwierigkeiten, diese Temperatur nahezu konstant zu erhalten. Im Besitz des vorher erwähnten Polarisationsapparates war mir nun die Möglichkeit gegeben, die Untersuchungen bei 0° vorzunehmen, und zwar bediente ich mich bei den Bestimmungen des von mir auf Seite 629 beschriebenen Wärmekastens mit einer Polarisationsröhre von 2 dcm Länge. Das hierbei eingehaltene Verfahren war folgendes. Die Lösung der Laktose wurde durch Umschwenken des dieselbe enthaltenden 25 ccm-Kölbchens mit 10 ccm Wasser in einem Gefäss mit Eiswasser bewirkt und fünf Minuten nach Beginn der Lösung 10 ccm der gleichfalls in Eiswasser vorgekühlten Säure (ein Grammäquivalent Säure in einem, resp. in vier Litern enthaltend) hinzugefügt, sodann gleichfalls bei 0° mit Wasser bis zur Marke des Kölbchens ergänzt und der Inhalt des Kölbchens, nach erfolgtem Durchschütteln, möglichst schnell in das Polarisationsrohr des vorher mit Stücken von Eis gefüllten Wärmekastens gebracht. Während der ganzen Versuchsdauer wurde durch Nachfüllen von Eis die Temperatur von 0° konstant erhalten. Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten ist als Anfangswert der für rein wässrige Laktoselösungen von derselben Konzentration nach Verlauf von 15 Minuten seit Beginn der Lösung bei 0° beobachtete Winkel angenommen worden.

Tabelle 29.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 0·3645 g Chlorwasserstoff. Länge des Rohrs 2 dcm.

T	*t*	*w*	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O$	$\log b - \log(b-x)$	*C*
0°	—	(7·98°)	—	—	—
	20	7·72	85·96°	385	19·25
	30	7·61	84·57	558	18·60
	40	7·48	83·12	773	19·33
	50	7·36	81·79	980	19·60
	60	7·31	80·99	1070	17·83
	70	7·21	80·30	1254	17·91

[1]) Diese Zeitschr. **18**, 209 (1895).

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$	$\log b - \log(b-x)$	C
0°	80	(7·15°)	79·45	1369	17·11
	∞	4·91	54·56	—	—
					18·52

Tabelle 30.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 1·4580 g Chlorwasserstoff. Länge des Rohrs 2 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$	$\log b - \log(b-x)$	C
0°	—	(7·98°)	—	—	—
	20	7·27	80·78°	1098	54·90
	30	6·98	77·57	1640	54·67
	40	6·70	74·46	2237	55·93
	50	6·50	72·23	2721	54·42
	60	6·34	70·46	3149	52·48
	70	6·22	69·11	3502	50·03
	80	6·06	67·35	4022	50·28
	∞	4·80	53·33	—	—
					53·24

Für die Geschwindigkeitskonstante einer rein wässrigen Lösung von Laktosehydrat von 4·5000 g in 100 ccm wurde (vergl. Tabelle 12) bei 0° der Wert 7·85 erhalten. Hieraus geht hervor, dass auch noch bei der Temperatur von 0° Chlorwasserstoff einen beschleunigenden Einfluss auf die Rotationsänderung des Laktosehydrats ausübt, und auch hierbei die Beschleunigung des Verlaufs entsprechend der Konzentration der hinzugefügten Säure erfolgt. Dass die hier erhaltenen Beziehungen auch für andere starke Säuren Geltung haben, lassen die folgenden mit Schwefelsäure und Oxalsäure unter den gleichen Bedingungen ausgeführten Bestimmungen ersehen.

Tabelle 31.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 0·4903 g Schwefelsäure. Länge des Rohrs 2 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$	$\log b - \log(b-x)$	C
0°	—	(7·98°)	—	—	—
	20	7·73	85·90	360	18·00
	30	7·61	84·57	545	18·17
	40	7·50	83·20	721	18·03
	50	7·41	82·33	870	17·40
	60	7·34	81·56	990	16·50
	70	7·25	80·56	1149	16·41
	∞	4·84	53·78	—	—
					17·42

Tabelle 32.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 1·9612 g Schwefelsäure. Länge des Rohrs 2 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$	$\log b - \log (b-x)$	C
0°	—	(7·98°)	—	—	—
	20	7·42	82·45°	803	40·15
	30	7·19	79·97	1180	39·33
	40	6·96	77·34	1595	39·88
	50	6·75	75·01	2010	40·20
	60	6·58	73·11	2379	39·65
	70	6·41	71·24	2782	39·77
	∞	4·66	51·78	—	—
					39·83

Tabelle 33.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 0·4500 g Oxalsäure ($C_2H_4O_2$). Länge des Rohrs 2 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$	$\log b - \log (b-x)$	C
0°	—	(7·98°)	—	—	—
	20	7·77	86·34°	311	15·55
	30	7·65	85·02	499	16·63
	40	7·56	84·01	646	16·15
	50	7·47	83·01	798	15·96
	60	7·40	82·22	919	15·32
	70	7·33	81·45	1045	14·93
	∞	4·94	54·89	—	—
					15·76

Tabelle 34.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 1·8000 g Oxalsäure. Länge des Rohrs 2 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$	$\log b - \log (b-x)$	C
0°	—	(7·98°)	—	—	—
	20	7·64	84·89°	506	25·30
	30	7·49	83·24	750	25·00
	40	7·32	81·34	1043	26·08
	50	7·21	80·11	1245	24·90
	60	7·11	79·02	1436	23·93
	70	6·93	77·00	1804	25·77
	∞	4·89	54·34	—	—
					25·16

Hinsichtlich des Laktoseanhydrids liegen bisher keine Beobachtungen für eine Beeinflussung der Rotationszunahme durch Säuren vor, es erschien mir darum wünschenswert, die vorhandenen Daten auch in dieser Richtung durch einige Versuche zu ergänzen. Das hierbei eingeschlagene Verfahren war das gleiche wie bei den vorhergehenden Bestimmungen, doch musste ich mich darauf beschränken, nur Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure anzuwenden, da durch den Zusatz von Oxalsäure bei der gleichen Konzentration der Laktoselösung, selbst bei einem Gehalt von nur 0·4500 g Oxalsäure in 100 ccm der Lösung eine Trübung derselben durch Bildung eines Niederschlags erfolgte.

Bei den folgenden Messungen konnte, der leichtern Löslichkeit des Laktoseanhydrids wegen, eine grössere Menge desselben zur Anwenduug gelangen. Als Anfangswert für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten wurde auch hier der bei 0° für die rein wässrige Lösung des Laktoseanhydrids von der gleichen Konzentration zehn Minuten nach Beginn der Lösung erhaltene Winkel, gleich 6·82° benutzt.

Tabelle 35.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 8·5500 g Laktoseanhydrid und 0·3645 g Chlorwasserstoff. Länge des Rohrs 2 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$	$\log b - \log(b-x)$	C
0°	—	(6·82°)	—	—	—
	20	7·02	41·05°	328	16·40
	30	7·12	41·64	502	16·73
	40	7·20	42·10	646	16·15
	50	7·28	42·57	796	15·92
	60	7·35	42·98	930	15·50
	70	7·50	43·50	1234	17·63
	80	7·58	44·33	1405	17·56
	∞	9·57	55·97	—	—
					16·56

Tabelle 36.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 8·5500 g Laktoseanhydrid und 1·4580 g Chlorwasserstoff. Länge des Rohrs 2 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$	$\log b - \log(b-x)$	C
0°	—	(6·82°)	—	—	—
	20	7·39	43·21°	993	49·65
	30	7·61	44·50	1446	48·20
	40	7·84	45·84	1976	49·40

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$	$\log b - \log(b-x)$	C
0°	50	(7·99°)	46·72	2361	47·22
	60	8·16	47·72	2842	47·37
	70	8·31	48·60	3316	47·37
	∞	9·61	56·19	—	—
					48·20

Tabelle 37.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 8·5500 g Laktoseanhydrid und 0·4903 g Schwefelsäure. Länge des Rohrs 2 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$	$\log b - \log(b-x)$	C
0°	—	(6·82°)	—	—	—
	20	6·99	40·88°	277	13·85
	30	7·05	41·23	379	12·63
	40	7·14	41·76	537	13·43
	50	7·22	42·22	683	13·66
	60	7·30	42·69	833	13·88
	70	7·35	42·98	930	13·29
	80	7·43	43·45	1089	13·61
	∞	9·57	55·97	—	—
					13·48

Tabelle 38.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 8·5500 g Laktoseanhydrid und 1·9612 g Schwefelsäure. Länge des Rohrs 2 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$	$\log b - \log(b-x)$	C
0°	—	(6·82°)	—	—	—
	20	7·24	42·34°	704	35·20
	30	7·43	43·45	1063	35·43
	40	7·56	44·21	1327	33·18
	50	7·70	45·03	1631	32·62
	60	7·88	46·08	2056	34·27
	70	8·00	46·78	2366	33·80
	∞	9·63	56·31	—	—
					34·08

Die vorstehenden Beispiele dürften genügen, um zu ersehen, dass auch die Minusrotation des Laktoseanhydrids dem gleichen Einfluss der Säuren unterliegt, wie die Multirotation des Laktosehydrats. Auch hier findet eine Beschleunigung des Vorgangs statt, die in Abhängigkeit sowohl von der Konzentration, als auch von der Art der Säuren steht.

Behufs bessern Überblicks über die erhaltenen Daten seien auch hier die Geschwindigkeitskonstanten in der folgenden Zusammenstellung gegeben.

Geschwindigkeitskonstanten.

Wasser allein	+ Chlorwasserstoff	+ Schwefelsäure	+ Oxalsäure
In 100 ccm der Lösung 4·5000 g Laktosehydrat, Säure $^1/_{10}$-norm.			
7·85	18·52	17·42	15·76
In 100 ccm der Lösung 4·5000 g Laktosehydrat, Säure $^4/_{10}$-norm.			
7·85	53·24	39·83	25·16
In 100 ccm der Lösung 8·5500 g Laktoseanhydrid, Säure $^1/_{10}$-norm.			
7·30	16·55	13·48	—
In 100 ccm der Lösung 8·5500 g Laktoseanhydrid, Säure $^4/_{10}$-norm.			
7·30	48·20	34·08	—

Berechnet man das Verhältnis, in welchem die Geschwindigkeit der Rotationsänderungen durch die Gegenwart der Säure vermehrt wird, indem man die Konstanten jeder Horizontalreihe vorstehender Tabelle durch die erste, der rein wässrigen Lösungen des Laktosehydrats, resp. Laktoseanhydrids, entsprechende Zahl dividiert, so erhält man die folgenden Werte:

H_2O	$+HCl$	$+H_2SO_4$	$+C_2H_2O_4$
Laktosehydrat.			
1	2·36	2·22	2·01
1	6·78	5·07	3·20
Laktoseanhydrid.			
1	2·27	1·85	—
1	6·60	4·67	—

Wie die Multirotation der Glykose hinsichtlich der Einwirkung von Säuren eine Analogie mit andern zeitlich langsam verlaufenden chemischen Vorgängen aufweist, lässt sich auf Grund der vorstehenden Versuche das Gleiche auch für die Rotationsänderungen der beiden Modikationen des Milchzuckers aussprechen. Hier wie dort spielen die Affinitätsgrössen der Säuren dieselbe Rolle, denn die beschleunigende Wirkung letzterer erfolgt in der gleichen Reihenfolge, wie bei andern bekannten Reaktionen. Chlorwasserstoff steht an erster Stelle, Schwefelsäure und Oxalsäure erweisen sich successive von geringerm Einfluss. Jedoch nicht nur hinsichtlich der Natur, sondern auch in Bezug auf die Menge der Säuren, resp. der Konzentration der Wasserstoffionen derselben ergibt sich eine Übereinstimmung, und gilt diese auch hinsichtlich des Einflusses der Temperatur.

Somit ergibt sich, dass auch die Multi- und Minusrotation des Milchzuckers sich in die katalytisch zu beeinflussenden Reaktionen

einreihen und zur Bestimmung der Wirkung von Katalysatoren verwenden lassen. Freilich muss dabei bemerkt werden, dass z. B. die Inversion des Rohrzuckers oder die Zersetzung des Methylacetats im allgemeinen wohl geeigneter hierzu erscheinen, da diese einen weit geringern Aufwand von Mühe beanspruchen und gleichzeitig eine grössere Genauigkeit der Messungen gewährleisten. Immerhin erscheint es nicht ausgeschlossen, dass unter gewissen Umständen auch der Milchzucker sich hierbei als wertvoll erweisen könnte.

Einfluss von Alkalien und alkalisch reagierender Verbindungen.

Ich wende mich jetzt zur Mitteilung von Versuchen, welche den Einfluss alkalischer Lösungen auf die Rotationsvorgänge der Laktose darlegen sollen. Bekannt ist, dass durch konzentrierte Lösungen von Natriumhydroxyd die konstante Drehung des Milchzuckerhydrats vermindert wird. Diese Wirkung hatte schon Dubrunfaut[1]) beobachtet und beträgt nach Hesse[2]) für eine Lösung von je einer Molekel kristallisierten Milchzuckers und einer Molekel Natriumoxyd in Wasser, bei $c = 3$, anfangs die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{15} = +45{\cdot}5^0$ und nach 24 Stunden konstant $[\alpha]_D = +12{\cdot}57^0$. Hinsichtlich des Einflusses von Ammoniak gibt Urech[3]) an, dass bei der Lösung von Milchzucker in Ammoniakwasser von 30 bis zu 3% sich sofort die normale Rotation einstellt, nach Schulze und Tollens[4]) jedoch bewirkt schon Ammoniakwasser von 0·1% dieselbe Erscheinung.

Eine Lösung von Milchzucker von 2·01 g in 20 ccm Wasser zeigte nach 30 Minuten $[\alpha]_D = +72{\cdot}34^0$ und nach 20 Stunden $[\alpha]_D = +52{\cdot}04^0$, eine solche in 20 ccm Ammoniakwassers von 0·1% aber schon nach neun Minuten $+52{\cdot}01^0$. Für das Anhydrid des Milchzuckers wurde von denselben Autoren bei der Einwirkung von Ammoniak nach sieben Minuten $[\alpha]_D = +37{\cdot}02^0$ und nach 20 Stunden $[\alpha]_D = +54{\cdot}93^0$ gefunden. Weitere Angaben hierüber liegen nicht vor.

Die bei den folgenden Bestimmungen zur Anwendung gelangende Lösung von Natriumhydroxyd wurde aus metallischem Natrium erhalten, das Ammoniak aus reiner konzentrierter Lösung desselben durch entsprechendes Verdünnen mit Wasser bereitet und beide Reagenzien mittels Titrieren mit $^1/_{20}$-norm. Chlorwasserstoffsäure auf die gewünschte Konzentration (ein Grammäquivalent in acht Litern enthaltend) gebracht. Durch weiteres Verdünnen mit Wasser wurden dann Lösungen von

[1]) Compt. rend. **42**, 228; vergl. auch Urech, Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 1743.
[2]) Lieb. Ann. **176**, 101.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 2132. [4]) Lieb. Ann. **271**, 49.

geringerer Konzentration hergestellt. Bei den folgenden Versuchen sind drei Minuten nach Beginn der Lösung der Laktose 10 ccm der jeweiligen Natriumhydroxyd-, resp. Ammoniaklösung hinzugefügt, im übrigen ist, wie bisher, verfahren worden. Die Temperatur betrug 20° und wurde während der Dauer der Versuche durch Durchfliessen von Wasser von dieser Temperatur aus einem Thermostat durch den Mantel des Polarisationsrohrs konstant erhalten. Die Zeit ist, wie bisher, in Minuten angegeben.

Tabelle 39.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 0·2000 g Natriumhydroxyd. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	*t*	*w*	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O$
20°	15	7·00°	51·86°
	25	6·83	50·59
	35	6·71	49·71
	45	6·68	49·49
	55	6·61	48·97
	65	6·60	48·89
	75	6·58	48·64
	1440	5·03	37·27
	2900	4·12	30·52
	4320	3·65	27·04
	5760	3·30	24·44
	7200	3·00	22·74
	8600	2·91	21·56
	14530	2·75	20·37
	17360	2·58	19·11

Tabelle 40.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 0·2000 g Natriumhydroxyd. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	*t*	*w*	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
20°	10	6·77°	52·78°
	20	6·76	52·70
	40	6·72	52·40
	1380	5·12	39·92
	2860	4·04	31·51
	152640	2·56	19·95

Wie man sieht, wird für beide Modifikationen des Milchzuckers bei der Einwirkung von $^1/_{20}$-norm. Natronlauge gleich im Beginn der Endwert der rein wässrigen Lösungen erhalten, jedoch ergibt sich in weiterer Folge ein allmähliches Sinken dieses Wertes bis zu einer

spezifischen Rotation $[\alpha]_D$ von ca. 20°. Hierbei tritt eine sich steigernde Gelbfärbung der Lösungen ein, welche schliesslich eine weitere Bestimmung der Drehung ausschliesst. Sind daher die letzten, nach längern Zeiträumen erhaltenen Werte auch nur als approximative zu betrachten, so zeigt sich doch eine immer weiter fortschreitende Verringerung der Rotation, welche durch ein allmähliches Zerfallen der aktiven Molekeln der Laktose unter diesen Umständen bedingt zu sein scheint. Bemerkt sei noch, dass bei der fortschreitend intensiver werdenden gelben und schliesslich ins Bräunliche übergehende Färbung keine Trübung der Lösungen eintrat.

Die nächsten Versuche sind unternommen worden, um den Einfluss von Natriumhydroxyd bei geringerer Konzentration zu verfolgen.

Tabelle 41.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 0·0200 g Natriumhydroxyd. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
20°	10	7·24°	53·63°
	30	7·18	53·19
	60	7·15	52·79
	1420	7·04	52·16
	2880	6·92	51·26
	149760	6·60	48·89

Tabelle 42.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 0·0200 g Natriumhydroxyd. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
20°	10	7·06°	55·04°
	20	7·06	55·04
	60	7·05	54·96
	1290	6·94	54·12
	146880	6·70	46·77

Tabelle 43.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 0·0020 g Natriumhydroxyd. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
20°	10	10·16°	75·25°
	15	9·77	72·38
	25	8·96	66·37

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}C_{11} + H_2O$
20°	35	8·48	62·82
	45	8·13	60·23
	55	7·88	58·37
	1555	7·18	53·19
	4400	7·18	53·19

Tabelle 44.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 0·0020 g Natriumhydroxyd. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
20°	10	5·70°	44·44°
	15	5·85	45·61
	25	6·16	48·03
	35	6·35	49·51
	45	6·57	51·23
	55	6·70	52·24
	1480	7·13	55·59
	4200	7·12	55·51

Die vorstehenden Daten zeigen, dass eine $^1/_{200}$-norm. Natriumhydroxydlösung auch bereits beim Beginn der Einwirkung Werte ergibt, die der konstanten Drehung beider Modifikationen des Milchzuckers in wässriger Lösung fast gleichkommen, und nach Verlauf längerer Zeitintervalle auch hierbei eine allmähliche Verminderung der Rotation eintritt, jedoch in weit geringerm Masse, als bei der Konzentration von $^1/_{20}$-norm. Natriumhydroxydlösung. Bei einem Herabgehen auf den Gehalt von $^1/_{2000}$-norm. äussert das Natriumhydroxyd jedoch nur eine beschleunigende Wirkung auf die Multi- und Minusrotation gegenüber einer wässrigen Lösung, und wird der gewöhnliche Endwert im Verlauf von 24 Stunden erreicht, ohne dass nach längerer Dauer eine weitere Verminderung desselben eintritt.

Mit Ammoniak, in den gleichen Konzentrationen wie das Natriumhydroxyd, wurden die folgenden Zahlenwerte erhalten:

Tabelle 45.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 0·0850 g Ammoniak. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
20°	10	7·15°	52·97°
	20	7·13	52·82

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
20°	30	7·12°	52·74°
	1440	7·10	52·60
	144000	6·26	46·37

Tabelle 46.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 0·0850 g Ammoniak. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
20°	10	7·14°	55·57°
	20	7·13	55·59
	50	7·13	55·59
	1440	7·06	55·14
	141120	6·32	49·27

Tabelle 47.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 0·0085 g Ammoniak. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
20°	10	7·93°	58·75°
	15	7·46	55·26
	20	7·28	54·00
	25	7·25	53·70
	60	7·22	53·48
	1355	7·18	53·19
	139680	7·03	52·08

Tabelle 48.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 0·0085 g Ammoniak. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
20°	10	6·61°	51·53°
	15	7·02	54·73
	20	7·15	55·75
	60	7·12	55·51
	2730	7·10	55·37
	136800	7·01	54·66

Tabelle 49.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 0·0008 g Ammoniak. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	*t*	*w*	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
20°	10	11·18°	82·70°
	20	10·84	80·32
	30	10·44	77·34
	40	10·12	74·96
	50	9·80	72·59
	60	9·61	70·46
	80	9·11	67·48
	140	8·74	64·74
	1440	7·19	53·26
	144000	7·16	53·04

Tabelle 50.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 0·0008 g Ammoniak. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	*t*	*w*	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
20°	10	5·38°	41·95°
	20	5·64	43·97
	30	5·79	45·14
	40	5·94	46·31
	50	6·02	46·82
	60	6·17	48·10
	70	6·23	48·57
	1440	7·13	55·59
	144000	7·11	55·44

Beim Durchmustern der Zahlenreihen tritt deutlich hervor, dass das Ammoniak, bei derselben Konzentration wie das Natriumhydroxyd, als weit schwächere Base dementsprechend auch eine weit geringere Wirkung ausübt. Die Lösung von $^1/_{20}$-norm. Ammoniak leistet ungefähr ebensoviel, als das $^1/_{200}$-norm. Natriumhydroxyd und die $^1/_{2000}$-norm. Lösung bewirkt eine weit geringere Beschleunigung der Rotationsänderungen beider Modifikationen des Milchzuckers, als das Natriumhydroxyd von der gleichen Konzentration. Des weitern folgt hieraus, dass sowohl die Multi- wie auch die Minusrotation in weit stärkerm Masse dem Einfluss der Hydroxylionen, als der Wasserstoffionen unterliegen, wie aus dem Vergleich der bei Gegenwart der Säuren erhaltenen Daten hervorgeht. Der Rotationsverlauf der Lösung der Laktose in der Form des Hydrats, wie auch des Anhydrids lässt sich demnach in ähnlicher Weise als

empfindliches Massmittel zur Bestimmung der Hydroxylionen anwenden, wie solches die Untersuchung der Multirotationsverhältnisse der Glykose gelehrt hat[1]).

Da die Rotationsänderungen des Milchzuckers in wässrigen alkoholischen Lösungen eine Verzögerung erleiden, lag der Gedanke nahe, den Einfluss von Natriumhydroxyd, resp. Ammoniak unter Zusatz von Alkohol zu verfolgen, in der Voraussetzung, dass letzterer auf die starke Reaktion der Alkalien eine hemmende Wirkung ausüben würde. Weil diese Eigenschaft Äthylalkohol in stärkerm Masse, als Methylalkohol, gezeigt hatte, wurde ersterer angewandt und eine aliquote Menge desselben zwei Minuten nach Beginn der Lösung der Laktose und dann, nach einer weitern Minute, die alkalische Lösung hinzugegeben. Das Natriumhydroxyd, resp. Ammoniak trat also genau nach der gleichen Zeit mit dem Milchzucker in Berührung, wie bei den wässrigen Lösungen.

Tabelle 51.

In 100 ccm der Lösung (1 Volumen Äthylalkohol und 1 Volumen Wasser) 2·2500 g Laktosehydrat und 0·0200 g Natriumhydroxyd. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
20°	15	3·62°	53·63°
	25	3·49	51·70
	40	3·45	51·11
	1350	3·15	46·67
	2915	2·81	41·63
	113760	2·53	37·48

Tabelle 52.

In 100 ccm der Lösung (1 Volumen Äthylalkohol und 1 Volumen Wasser) 2·1375 g Laktoseanhydrid und 0·0200 g Natriumhydroxyd. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
20°	15	3·44°	53·64°
	40	3·42	53·32
	1340	3·25	50·67
	2760	2·91	45·37
	110880	2·66	41·48

[1]) Vergl. Diese Zeitschr. 22, 438 (1897).

Tabelle 53.

In 100 ccm der Lösung (1 Volumen Äthylalkohol und 1 Volumen Wasser) 2·2500 g Laktosehydrat und 0·0085 g Ammoniak. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
20°	15	3·82°	56·59°
	25	3·57	52·89
	35	3·48	51·56
	1415	3·42	50·66
	2885	3·39	50·23
	108000	3·08	45·63

Tabelle 54.

In 100 ccm der Lösung (1 Volumen Äthylalkohol und 1 Volumen Wasser) 2·1375 g Laktoseanhydrid und 0·0085 g Ammoniak. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
20°	15	3·34°	52·07°
	25	3·38	52·70
	60	3·42	53·32
	1425	3·44	53·64
	2915	3·44	53·64

Wiewohl die hier erhaltenen Ergebnisse nicht direkt vergleichbar sind mit den vorhergehenden mit Natriumhydroxyd und Ammoniak erhaltenen, obgleich das Zeitintervall, nach welchem diese letztern zur Lösung hinzugefügt worden, dasselbe ist, jedoch die Menge des Zuckers der Löslichkeitsverhältnisse wegen, nur halb so gross genommen werden konnte, und darum das Verhältnis zwischen dem Alkali und der gelösten Laktose ein anderes ist, als bei den frühern Versuchen, scheint mir trotzdem hervorzugehen, dass die vorhin gemachte Voraussetzung nicht zutrifft. Die Geschwindigkeitskonstante der Drehungsänderung der wässrigen Lösungen des Milchzuckers mit einem Gehalt von 2·2500 g Laktosehydrat, resp. 2·1375 g Laktoseanhydrid wurden durch die Gegenwart des Alkohols, wie gefunden worden, ganz erheblich vermindert. Letzterer musste auch den Dissociationsgrad des Alkalis herabsetzen und darum dessen beschleunigenden Einfluss verringern, trotzdem aber erhält man unter den eingehaltenen Bedingungen, wie es scheint, eine noch stärkere Wirkung des Alkalis bei gleichzeitiger Anwesenheit des Alkohols, als in nur wässriger Lösung.

Dieses merkwürdige Verhalten ist jedoch auch nicht ohne Analogie, denn ich habe gefunden, einerseits, dass Chlorwasserstoff in rein alkoholischer Lösung auf die Multirotation der Glykose nicht etwa weniger

beschleunigend wirkt, als in einer wässrigen Lösung, vielmehr, dass unter solchen Umständen sogar eine Zersetzung der Glykose eintritt (wässrige alkoholische Lösungen ergeben bei Zusatz von Säure allerdings eine geringere Beschleunigung des Vorgangs, als die gleiche Menge Säure enthaltende wässrige Lösung), anderseits auch Kaliumjodid und Kadmiumjodid in reiner alkoholischer Lösung eine stärkere Beschleunigung des Rückgangs der spezifischen Drehung der Glykose bewirkte, als in rein wässriger[1]). Eine Klärung dieser eigentümlichen Verhältnisse kann wohl nur eine spezielle Bearbeitung derselben zeitigen.

Die nun folgenden Versuche erstrecken sich auf die Beeinflussung der Rotationsverhältnisse der Laktose durch alkalisch reagierende Verbindungen. Sind bis hierher die bei den Temperaturen von 20 und 25° ausgeführten Beobachtungen der Art unternommen worden, dass, wie bereits angegeben, aus einem Thermostat durch den Mantel des Polarisationsrohrs das temperierte Wasser fliessen gelassen wurde, so war es mir von nun an möglich, dieses mittels eines kleinen Henricischen Heissluftmotors, mit Saug- und Druckpumpe zu bewirken. Infolge des sehr regelmässigen Ganges des Motors passierte das Wasser aus dem Thermostat und durch das Mantelrohr wieder in denselben zurück mit recht gleichbleibender Geschwindigkeit, wodurch eine viel grössere Konstanz der Temperatur ermöglicht wurde. Durch das, in das aus dem Mantelrohr austretende Wasser eingeschaltete Thermometer konnte festgestellt werden, dass die Temperaturschwankungen sich kaum mehr, als um $^1/_{10}{}^0$ bewegten, ein Umstand, der bei vergleichenden Bestimmungen zeitlich langsam verlaufender Vorgänge bekanntlich von grosser Bedeutung ist und sich besonders geltend macht, wenn bei parallel vorgenommenen Beobachtungen der spezifischen Rotationen durch die verschieden beeinflussenden Agenzien die erhaltenen Werte nur in geringfügigen Beträgen sich voneinander unterscheiden.

Des weitern habe ich von nun ab, um einen Vergleich zwischen dem optischen Drehungsvermögen und der elektrischen Leitfähigkeit zu ermöglichen und dadurch eventuell einen bessern Einblick in die obwaltenden Verhältnisse zu gewinnen, auch die letztere in das Bereich der vorliegenden Untersuchung gezogen. Ich habe darum die spezifische Leitfähigkeit der reinen Laktose, wie auch bei gleichzeitiger Anwesenheit der verschiedenen hinzugefügten Verbindungen gemessen und auch das Leitvermögen der letztern bei der gleichen Konzentration der Lösungen ermittelt.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit geschah mittels der Wheat-

[1]) Vergl. Diese Zeitschr. **18**, 213 (1895); **22**, 437. 453 (1897).

stoneschen Messbrücke und dem Telephon in der bekannten von W. Ostwald[1]) beschriebenen Anordnung. Zur Ermittlung des Leitvermögens der Laktose plus hinzugefügter Verbindung dienten dieselben Lösungen, welche polarimetrisch untersucht wurden, indem dieselben nach erfolgter Beobachtung der spezifischen Drehung direkt aus dem Polarisationsrohr in das Widerstandsgefäss übergeführt wurden.

Von den hinzugefügten Verbindungen fertigte ich wässrige Lösungen chemisch reiner Präparate an, indem der aliquote Teil eines g-Äquivalents des jeweiligen Stoffs in einem genau geeichten 100 ccm-Fläschchen abgewogen und nach dem Lösen der Substanz mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt wurde. Von den nicht wägbaren Substanzen stellte ich mir konzentrierte Lösungen her, in welchen ich durch Titrieren die gelöste Menge ermittelte, und die ich hernach entsprechend verdünnte.

Als Basis zum Vergleich mit den weiterfolgenden Versuchen gebe ich zunächst zwei Beobachtungsreihen für die Rotationsänderungen des Laktosehydrats und Laktoseanhydrids unter Einhaltung der eben beschriebenen Massregeln zur Erlangung einer konstanten Temperatur von 25°. Bei diesen, wie bei allen übrigen Bestimmungen wurde in völlig gleicher Weise verfahren, das heisst, die im 25 ccm-Kölbchen abgewogene Substanz mit 10 ccm Wasser in Lösung gebracht, drei Minuten nach Beginn derselben bei den rein wässrigen Lösungen 10 ccm Wasser, in allen übrigen Fällen 10 ccm der Lösung der betreffenden Verbindung hinzugefügt, mit Wasser bis zur Marke ergänzt, durch Schütteln die Mischung der Flüssigkeit bewirkt und der Inhalt des Kölbchens in das Polarisationsrohr gebracht. Eine Viertelstunde vor Beginn des Versuchs wurde die Saug- und Druckpumpe zum Durchströmen des Mantelrohrs mit Wasser von 25° in Bewegung gesetzt.

Bei den Angaben über das Leitvermögen ist noch zu bemerken, dass die Werte, wie üblich, auf die Leitfähigkeit einer reinen $^1/_{50}$-norm. Kaliumchloridlösung bezogen worden sind. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit L = Siemensschen Quecksilbereinheiten ist zur Vermeidung der Nullen mit 1000 multipliziert worden.

Tabelle 55.

In **100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat. Länge des Rohrs 3 dcm.**

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	11·21°	83·05°
	15	10·86	80·46
	25	10·32	76·43

[1]) Diese Zeitschr. 2, 561 (1888).

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	35	9·82°	72·74°
	45	9·36	69·34
	55	8·93	66·16
	65	8·63	63·93
	75	8·41	62·20
	85	8·21	60·81
	95	8·04	59·57
	105	7·92	58·66
	∞	7·05	52·23

$L = 0{\cdot}0130$

Tabelle 56.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·32°	41·48°
	15	5·40	42·10
	25	5·70	44·44
	35	5·89	45·92
	45	6·07	47·33
	55	6·23	48·57
	65	6·37	49·66
	75	6·46	50·36
	∞	7·00	54·58

$L = 0{\cdot}2218$

Wie man sieht, ist die spezifische Leitfähigkeit der Laktoselösungen nur sehr gering, doch unterscheiden sich beide Modifikationen dadurch, dass das Leitvermögen der Lösung des Anhydrids etwa 17 mal grösser ist, als dasjenige des Hydrats. Es sei noch angeführt, dass in diesen beiden Fällen die Bestimmung unmittelbar nach erfolgter Auflösung der Laktose vorgenommen und nach Verlauf von 24 Stunden wiederholt wurde, hierbei aber keine wahrnehmbare Änderung der Leitfähigkeit eintrat.

Ich lasse nun die bei Gegenwart von Natriumkarbonat ausgeführten Versuche folgen.

Tabelle 57.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 0·5300 g Natriumkarbonat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	7·11°	52·67°
	15	7·00	51·86
	5760	7·00	51·86

$L = 6{\cdot}8016$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·5300 g Natriumkarbonat.

$L = 7·8859$

Bei Anstellung des gleichen Versuchs mit Laktoseanhydrid trat die Erscheinung ein, dass die beim Zusetzen von 10 ccm $^1/_4$-norm. Natriumkarbonatlösung noch völlig klare Flüssigkeit nach dem Durchschütteln in kurzer Zeit sich dermassen trübte, dass eine Beobachtung der Drehung nicht möglich war. Nach Abstehen des minimalen sehr feinen Niederschlags ergab die Lösung die folgenden Werte:

Tabelle 58.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 0·5300 g Natriumkarbonat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	2600	6·61°	51·53°

$L = 6·8732$

Ein weiterer Versuch unter Zusatz der doppelten Menge von Natriumkarbonat zeitigte das gleiche Resultat, der sich allmählich absetzende Niederschlag war auch in diesem Fall äusserst gering, und gab die klar gewordene Lösung die nachstehenden Werte:

Tabelle 59.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 1·0600 g Natriumkarbonat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	2640	6·50°	50·67°

$L = 12·3873$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 1·0600 g Natriumkarbonat.

$L = 14·1977$

Bei Verminderung der Konzentration der Natriumkarbonatlösung wurden die folgenden Daten erhalten:

Tabelle 60.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 0·1060 g Natriumkarbonat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	7·14°	52·89°
	15	7·03	52·08
	∞	7·03	52·08

$L = 1·5656$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·1060 g Natriumkarbonat.

$L = 1·9381$

Mit Laktoseanhydrid zeigte sich auch bei diesem Verdünnungsgrad der Natriumkarbonatlösung dieselbe Erscheinung, wie vorher, in Bezug auf die auftretende Trübung der Flüssigkeit.

Tabelle 61.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 0·1060 g Natriumkarbonat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	1430	6·83°	53·25°

$L = 1·5572$

Der sehr geringen Menge des Niederschlags wegen vermochte die Natur des letztern nicht festgestellt zu werden, doch scheint das Natriumkarbonat eine kleine Menge des Laktoseanhydrids zu fällen, da die spezifische Rotation der nach Abstehen des Niederschlags klaren Lösungen, bei zunehmendem Gehalt an Natriumkarbonat, sich vermindernde Werte aufweist. Jedenfalls ist in dieser Reaktion des Natriumkarbonats ein das Laktoseanhydrid vom Laktosehydrat unterscheidendes Merkmal zu erblicken, und würde dieses voneinander abweichende Verhalten der beiden Modifikationen des weitern gegen die Annahme sprechen, Hydrat und Anhydrid der Laktose seien nach Erreichung der konstanten Drehung in völlig gleicher Form in der Lösung enthalten. Die verschiedene spezifische Leitfähigkeit der beiden Modifikationen scheint gleichfalls im Widerspruch zu dieser Auffassung zu stehen.

Bei weiterer Verdünnung der Lösung, bei einem Gehalt von einem Grammäquivalent Natriumkarbonat in 500 Litern trat dagegen keine Trübung der Flüssigkeit mehr ein. Das Ergebnis der Einwirkung ist in diesem Fall nur eine starke Beschleunigung der Rotationsänderung der Lösung des Laktoseanhydrids.

Tabelle 62.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 0·0106 g Natriumkarbonat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	6·34°	49·43°
	15	6·86	53·48
	25	6·94	54·12
	35	7·00	54·58
	∞	7·00	54·58

$L = 0·3481$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·0106 g Natriumkarbonat.

$L = 0{\cdot}2126$

Die stark beschleunigende Wirkung, welche beim Zusatz von Natriumkarbonat erfolgt, veranlasste mich, dessen Einfluss auf die Drehungsänderungen der Laktoselösungen bei noch weiter verminderter Konzentration zu verfolgen.

Tabelle 63.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 0·0053 g Natriumkarbonat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	9·16°	67·85°
	15	8·05	59·64
	25	7·29	54·00
	35	7·15	52·97
	45	7·10	52·60
	75	7·08	52·44
	∞	7·05	52·23

$L = 0{\cdot}0992$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·0053 g Natriumkarbonat.

$L = 0{\cdot}1035$

Tabelle 64.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 0·0053 g Natriumkarbonat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·91°	46·08°
	15	6·44	50·21
	25	6·98	53·88
	45	6·97	54·34
	∞	7·00	54·34

$L = 0{\cdot}2849$

Tabelle 65.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 0·0026 g Natriumkarbonat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	10·78°	79·87°
	15	10·30	76·29
	25	9·51	70·46
	35	8·83	65·42
	45	8·30	61·49
	55	7·99	59·19

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	65	7·75°	57·41°
	75	7·49	55·49
	85	7·28	53·93
	95	7·22	53·48
	∞	7·06	52·30

$L = 0{\cdot}0648$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·0026 g Natriumkarbonat.

$L = 0{\cdot}0479$

Tabelle 66.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 0·0026 g Natriumkarbonat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·59°	43·58°
	15	5·80	45·22
	25	6·22	48·50
	35	6·51	50·76
	45	6·63	51·69
	∞	7·00	54·58

$L = 0{\cdot}2585$

Tabelle 67.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 0·0013 g Natriumkarbonat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	11·11°	82·30°
	15	10·85	80·39
	25	10·25	75·75
	35	9·68	71·71
	45	9·26	68·60
	55	8·89	65·86
	65	8·59	63·63
	75	8·32	61·63
	85	8·17	60·52
	95	7·98	59·12
	105	7·83	58·01
	∞	7·01	51·93

$L = 0{\cdot}0455$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·0013 g Natriumkarbonat.

$L = 0{\cdot}0242$

Tabelle 68.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 0·0013 g Natriumkarbonat Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·33°	41·56°
	15	5·44	42·44
	25	5·71	44·51
	35	5·93	46·24
	45	6·08	47·41
	55	6·25	48·73
	65	6·40	49·90
	75	6·48	50·52
	∞	7·00	54·58

$L = 0{\cdot}2461$

Während das Natriumkarbonat in einer Konzentration von $^1/_{10}$ Grammäquivalent zu zehn Litern schon im Beginn seiner Einwirkung auf die Lösung des Laktosehydrats den Endwert der Rotationsänderung ohne weitere Verminderung desselben nach längerer Frist ergibt, tritt bei Anwendung verdünnterer Lösungen bei beiden Modifikationen eine Beschleunigung der Multi-, resp. Minusrotation ein, die sich bis zu einer Verdünnung von $^1/_{4000}$-norm. Natriumkarbonat noch deutlich verfolgen lässt.

Das Verhalten einer $^1/_{10}$-norm. Natriumkarbonatlösung erscheint daher besonders geeignet zur momentanen Herstellung des Endwerts des gewöhnlichen Milchzuckers bei analytischen Arbeiten, da man dadurch der Notwendigkeit überhoben wird, die Lösung 24 Stunden stehen zu lassen oder dieselbe vorher zu erwärmen. Dasselbe Ergebnis habe ich auch bei der Einwirkung einer $^1/_{20}$-norm. Natriumkarbonatlösung auf die Glykose erhalten[1]).

In Bezug auf das Leitvermögen zeigt sich, dass bei konzentriertern Natriumkarbonatlösungen die Gegenwart sowohl von Milchzuckerhydrat, als auch Milchzuckeranhydrid eine Erniedrigung der spezifischen Leitfähigkeit, der reinen Natriumkarbonatlösung von der gleichen Konzentration gegenüber, bewirkt. Dieser geringere Wert des Leitvermögens erstreckt sich bis zu einer Verdünnung von $^1/_{50}$-norm. Natriumkarbonatlösung, wobei noch zu bemerken ist, dass das Laktosehydrat den Wert weniger hinabdrückt, als das Laktoseanhydrid. Von einem Gehalt von $^1/_{500}$- bis zu $^1/_{4000}$-norm. Natriumkarbonatlösung tritt dagegen ein anderes

1) Diese Zeitschr. **22**, 441 (1897).

Verhältnis ein, wie aus der folgenden Zusammenstellung der entsprechenden spezifischen Leitfähigkeit der untersuchten Lösungen hervorgeht.

		Laktosehydrat	Laktoseanhydrid
		L	L
		0·0145	0·2478
	Natriumkarbonat	Natriumkarbonat + Laktosehydrat	Natriumkarbonat + Laktoseanhydrid
	L	L	L
$^1/_{500}$-norm.	0·2126	—	0·3481
$^1/_{1000}$ „	0·1035	0·0992	0·2849
$^1/_{2000}$ „	0·0479	0·0648	0·2585
$^1/_{4000}$ „	0·0242	0·0455	0·2461

Die hier gefundenen, in gewisser Beziehung regelmässigen Änderungen des Leitvermögens sind vielleicht darauf zurückzuführen, dass, wie von E. Cohen gezeigt worden[1]), die Zuckerarten sich wie schwache Säuren verhalten.

Zur Beurteilung dessen, wie sich die Rotationsänderungen des Milchzuckers bei Gegenwart von Natriumbikarbonat gestalten, lasse ich jetzt zwei mit letzterm gemachte Bestimmungen folgen.

Tabelle 69.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 1·6800 g Natriumbikarbonat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O$
25°	10	9·62°	71·27°
	15	8·48	62·82
	20	7·88	58·37
	25	7·46	55·26
	30	7·33	54·30
	35	7·23	53·56
	40	7·17	53·11
	45	7·14	52·89
	50	7·12	52·74
	∞	7·05	52·23

$L = 6·3160$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 1·6800 g Natriumbikarbonat.

$L = 7·2900$

[1]) Konigl. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam 1900.

Tabelle 70.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 1·6800 g Natriumbikarbonat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·94°	46·31°
	15	6·45	50·71
	20	6·69	52·16
	25	6·86	53·48
	30	6·98	54·43
	35	7·00	54·58
	∞	7·00	54·58

$L = 6{\cdot}6186$

Wie man sieht, bewirkt das Natriumbikarbonat bei der angewandten Konzentration nur eine starke Beschleunigung der Multi-, resp. Minusrotation. Ein gleiches Ergebnis wird, wie folgt, bei Anwesenheit des gleichfalls alkalisch reagierenden Ammoniumbikarbonats erhalten.

Tabelle 71.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 0·7900 g Ammoniumbikarbonat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	9·86°	73·05°
	15	8·84	65·49
	20	8·20	60·74
	25	7·75	57·41
	30	7·47	55·34
	35	7·31	54·16
	40	7·25	53·70
	45	7·21	53·40
	50	7·18	53·19
	∞	7·05	52·23

$L = 8{\cdot}0038$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·7900 g Ammoniumbikarbonat.

$L = 9{\cdot}0212$

Tabelle 72.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 0·7900 g Ammoniumbikarbonat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·71°	44·51°
	15	6·18	48·18

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	20	6·46°	50·36°
	25	6·70	52·24
	30	6·81	53·09
	35	6·86	53·48
	40	6·89	53·71
	45	6·91	53·88
	∞	7·00	54·58

$L = 8·2263$

Als ein weiteres Beispiel alkalisch reagierender Verbindungen seien die Beobachtungen unter dem Einfluss von Kaliumcyanid angeführt.

Tabelle 73.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 1·3000 g Kaliumcyanid Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	6·61°	48·87°
	15	6·46	47·85
	25	6·44	47·71
	60	6·30	46·67
	90	6·26	46·37
	1030	4·44	32·90

$L = 20·5905$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 1·3000 g Kaliumcyanid.

$L = 23·5890$

Nach Verlauf eines vollen Jahres, während welcher Zeit die Lösung in einem Fläschchen, mit gut eingeschliffenem Stopfen, aufbewahrt worden war, ergab die Bestimmung der spezifischen Rotation und der spezifischen Leitfähigkeit die folgenden Daten:

Länge des Rohrs 3 dcm.

25°	1·31°	9·70°

$L = 18·1207$

Während das Leitvermögen dieser Lösung also nur um einen relativ geringen Wert sich geändert hat, ist dagegen die Drehung bis auf ca. 10° herabgesunken.

Tabelle 74.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 1·3000 g Kaliumcyanid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	6·95°	54·19°
	15	6·36	49·60

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	20	6·35°	49·51°
	60	6·22	48·50
	120	5·92	46·15
	1370	3·44	26·66

$L = 21{\cdot}0810$

Ebenfalls nach Verlauf eines Jahres wurden für die vorstehende Lösung die folgenden Werte gefunden:

Länge des Rohrs 3 dcm.

25°	2·18°	17·00°

$L = 17{\cdot}4695$

Auch bei der Lösung des Anhydrids wird durch Kaliumcyanid in langen Zeiträumen eine starke Verminderung der spezifischen Rotation bei verhältnismässig nur kleiner Änderung des Leitvermögens bewirkt.

Um auch den Einfluss sehr verdünnter Lösungen von Cyankalium festzustellen, gebe ich hier noch zwei Versuchsreihen bei einer Konzentration des letztern von einem Grammäquivalent in 4000 Litern.

Tabelle 75.

In 100 ccm Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 0·0016 g Kaliumcyanid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	10·02°	75·56°
	15	9·06	67·11
	25	8·14	60·30
	35	7·60	56·30
	45	7·30	54·08
	55	7·22	53·48
	∞	7·06	52·30

$L = 0{\cdot}0367$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·0016 g Kaliumcyanid.

$L = 0{\cdot}0307$

Tabelle 76.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 0·0016 g Kaliumcyanid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·89°	45·92°
	15	6·25	48·73
	25	6·61	51·53
	35	6·82	53·18

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	45	6·90°	53·79°
	55	6·94	54·12
	∞	7·00	54·58

$L = 0{\cdot}0440$

Man sieht, dass selbst bei so geringer Konzentration Kaliumcyanid beschleunigend wirkt. Hinsichtlich der Leitfähigkeit ergibt sich eine Wiederholung der bei Anwesenheit von Natriumkarbonat beobachteten Erscheinungen.

Von andern alkalisch reagierenden Verbindungen erschien es mir von besonderm Interesse, den Einfluss von Borax zu untersuchen. Das Drehvermögen des Rohrzuckers erfährt, wie durch Müntz[1]) festgestellt worden ist, durch Zusatz von Borax eine Verminderung, und, wie aus den Beobachtungen einer ganzen Reihe von Forschern[2]) hervorgeht, bewirkt bei der Glykose Borax wiederum eine Zunahme der Rotation. Auch eine erhebliche Steigerung des Drehvermögens wässriger Lösungen von Weinsäure wird durch den Zusatz kleiner Mengen von Borax hervorgerufen[3]).

Nach diesen Daten war zu erwarten, dass auch bei den Rotationsvorgängen des Milchzuckers sich besondere Verhältnisse bei Gegenwart von Borax ergeben würden, was auch tatsächlich der Fall ist.

Tabelle 77.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 1·0100 g Natriumbiborat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	7·54°	55·86°
	∞	7·54	55·86

$L = 4{\cdot}8234$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 1·0100 g Natriumbiborat.

$L = 5{\cdot}9756$

Tabelle 78.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 1·0100 g Natriumbiborat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	7·50°	58·48°
	∞	7·47	58·24

$L = 4{\cdot}9224$

[1]) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie **26**, 735.

[2]) Landolt, Optisches Drehungsvermögen, 1898, Seite 227.

[3]) Biot, Mém. de l'Acad. **16**, 259; Compt. rend. **31**, 101.

Das Verhalten der Laktose unter dem Einfluss von Natriumbiborat ist also ein ganz anderes, als in allen bisher untersuchten Lösungen, denn bei beiden Modifikationen wird gleich im Beginn je eine Rotation erhalten, welche im Verlauf der Zeit keine Änderung mehr erleidet, deren numerischer Wert jedoch von den gewöhnlichen Endwerten des Hydrats sowohl, wie Anhydrids erheblich abweicht, auch in diesem Fall sich grösser erweisend.

Es ist dieses Verhalten wahrscheinlich einer chemischen Veränderung der Laktose zuzuschreiben, vielleicht bedingt durch den Eintritt von Bor in die Laktosemolekel, wofür ja auch die wesentlich veränderte, verminderte Leitfähigkeit sprechen dürfte. Das vorliegende Ergebnis ist aber auch darum wichtig, weil es mir als Beweismittel dafür erscheint, dass die Beeinflussung der Geschwindigkeit der Multi- und Minusrotation des Milchzuckers durch Katalysatoren nicht etwa auf die Bildung komplexer Verbindungen zurückzuführen sei, da die Drehungsänderung wohl in beschleunigtem Tempo erfolgt, jedoch ohne eine wesentliche Änderung der konstanten (End)-Drehung. Allerdings sind anderseits auch die Konzentrationsverhältnisse von Bedeutung, denn Natriumbiborat erweist sich, wie gleich zu ersehen, bei grosser Verdünnung nur als beschleunigendes Agens, ohne weitere Wirkung auf die konstante Rotation.

Tabelle 79.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 0·0025 g Natriumkarbonat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für dat Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	10·74°	79·58°
	15	10·29	76·21
	25	9·54	70·66
	35	8·98	66·53
	45	8·54	63·27
	55	8·17	60·52
	65	7·85	58·16
	75	7·69	56·97
	85	7·52	55·71
	95	7·42	54·96
	105	7·33	54·30
	∞	7·06	52·30

$L = 0·0293$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·0025 g Natriumbiborat.

$L = 0·0243$

Tabelle 80.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 0·0025 g Natriumbiborat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·53°	43·11°
	15	5·73	44·68
	25	6·02	46·93
	35	6·25	48·73
	45	6·37	49·66
	55	6·53	50·91
	65	6·61	51·53
	75	6·68	52·08
	85	6·76	52·70
	95	6·83	53·25
	∞	7·00	54·58

$L = 0·0381$

Wie das Natriumbiborat sind auch Wolframate und Molybdate von besonderm Einfluss auf die optische Aktivität einiger Körper. So zeigten Vignon[1]) und Klein[2]), dass wolframsaure Salze beim Mannit Rechtsdrehung hervorrufen, und Gernez[3]) hat umfangreiche Beobachtungen angestellt über die Einwirkung von molybdänsauren und wolframsauren Alkalien in Bezug auf das optische Verhalten der Weinsäure, wobei er fand, dass deren spezifische Drehung mit steigender Menge der Salze bis zu einem Maximum wächst, worauf dann Verminderung eintritt, welche bei den Wolframaten stark, bei den Molybdaten gering ist. Kompliziertere Verhältnisse konstatierte Gernez bei Einwirkung derselben Agenzien auf die gewöhnliche Äpfelsäure. Desgleichen ist von Gernez[4]) festgestellt worden, dass freie Molybdänsäure, sowie die sauren Salze derselben starke Rechtsdrehung bei Mannit, Sorbit, α-Perseït und Isodulcit hervorbringen.

Auf Grund dieser Daten habe ich einige Versuche in dieser Richtung auch mit dem Milchzucker unternommen und lasse jetzt diese folgen.

Tabelle 81.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 3·3012 g Natriumwolframat, Na_2WoO_4. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	9·06°	67·11°
	15	7·92	58·66

[1]) Ann. Chim. Phys. (5) **2**, 433. [2]) Compt. rend. **89**, 484.
[3]) Compt. rend. **104**, 783; **105**, 803; **106**, 1527 u. 1529; **108**, 942.
[4]) Compt. rend. **112**, 1360; **113**, 1031; **114**, 480; **119**, 63.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	20	7·38°	54·68°
	25	7·18	53·19
	30	7·10	52·60
	35	7·08	52·44
	40	7·06	52·30
	∞	7·05	52·23

$L = 13·6602$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 3·3012 g Natriumwolframat.

$L = 15·0557$

Tabelle 82.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 3·3012 g Natriumwolframat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	6·26°	48·81°
	15	6·75	52·62
	25	7·00	54·58
	∞	7·00	54·58

$L = 13·6979$

Tabelle 83.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 0·0041 g Natriumwolframat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	10·95°	81·14°
	15	10·62	78·66
	25	9·95	73·70
	35	9·46	70·08
	45	9·06	67·11
	55	8·69	64·37
	65	8·39	62·16
	75	8·16	60·45
	85	7·94	58·82
	95	7·79	57·71
	105	7·68	56·90
	∞	7·05	52·23

$L = 0·0357$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·0041 g Natriumwolframat.

$L = 0·0324$

Tabelle 84.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 0·0041 g Natriumwolframat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	*t*	*w*	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·35°	41·72°
	15	5·48	42·73
	25	5·82	45·37
	35	6·02	46·93
	45	6·13	47·79
	55	6·27	48·89
	65	6·39	49·82
	75	6·51	50·76
	∞	7·00	54·58

$L = 0·0662$

Wie die vorstehenden Tabellen ergeben, verhält sich das alkalisch reagierende Natriumwolframat analog den andern alkalisch reagierenden Agenzien und bewirkt, wie diese, nur eine starke Beschleunigung der Rotationsvorgänge, welche sich noch bis zu einem Verdünnungsgrad von einem Grammäquivalent Natriumwolframat in 4000 Litern verfolgen lässt. Auch das spezifische Leitvermögen zeigt ähnliche Verhältnisse, wie die beim Natriumkarbonat beobachteten.

Das schwach saure Ammoniummolybdat lässt hingegen einen andern Einfluss erkennen, welcher sich, wie folgt, äussert.

Tabelle 85.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 3·8740 g Ammoniummolybdat $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}]$. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	*t*	*w*	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	10·58°	78·38°
	15	9·64	71·42
	25	8·46	62·67
	35	7·81	57·86
	45	7·59	56·22
	55	7·44	55·12
	65	7·38	54·68
	75	7·36	54·33
	∞	7·33	54·30

$L = 11·3595$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 3·8740 g Ammoniummolybdat.

$L = 12·7928$

Tabelle 86.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 3·8740 g Ammoniummolybdat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·94°	46·31°
	15	6·33	49·35
	20	6·66	51·93
	25	6·86	53·48
	35	6·99	54·50
	∞	7·32	57·07

$L = 11·4727$

Man sieht, dass die Gegenwart von Ammoniummolybdat zunächst eine starke Beschleunigung der Multi- und Minusrotation bewirkt, indessen nach längerer Dauer in beiden Fällen nach Verlauf einer Woche die spezifische Rotation sowohl des Hydrats als auch des Anhydrids mehr beträgt, als in rein wässriger Lösung. Beim Laktosehydrat sinkt die Anfangsdrehung bereits in ca. einer Stunde bis 54·53° und bleibt konstant 34·30°, während beim Laktoseanhydrid schon nach 35 Minuten die gewöhnliche Enddrehung erhalten wird, jedoch nach einem grössern Zeitintervall der Wert allmählich steigt und schliesslich einen höhern konstanten Winkel ergibt von 7·32°, gleich dem Laktosehydrat. Dieses merkürdige Verhalten veranlasste mich, noch einen zweiten Versuch mit Laktoseanhydrid unter Hinzufügen einer grössern, der doppelten Menge Ammoniummolybdat, wie im vorhergehenden Falle vorzunehmen.

Tabelle 87.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 7·7480 g Ammoniummolybdat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	6·03°	47·01°
	15	6·43	50·13
	20	6·66	51·93
	25	6·87	53·57
	30	7·07	55·12
	35	7·11	55·44
	40	7·24	56·44
	45	7·27	56·67
	50	7·33	57·15
	55	7·37	57·46
	60	7·42	57·85

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	70	7·42°	57·85°
	∞	7·43	57·93

$L = 20·1379$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 7·7480 g Ammoniummolybdat.

$L = 22·4858$

Die doppelte Menge von Ammoniummolybdat bewirkt eine noch stärkere Beschleunigung der Minusrotation, und nachdem in ca. einer halben Stunde die gewöhnliche Enddrehung erreicht ist, beginnt auch hier ein fortschreitendes Ansteigen des Winkels, im Verlauf einer weitern halben Stunde einen noch höhern Wert der spezifischen Rotation ergebend, wie im vorhergehenden Fall, um dann konstant zu bleiben. Behufs Kontrolle dieses erheblich höhern Endwerts habe ich in einem Parallelversuch letztern nochmals bestimmt und gleich 7·46° erhalten, der Drehung $[\alpha]_D = 58·16°$ entsprechend.

Ein Zusatz einer grössern Menge von Ammoniummolybdat bewirkt demnach beim Laktoseanhydrid auch eine höhere Endrotation, resp. eine gesteigerte Minusrotation gegenüber den rein wässrigen Lösungen. Da dieses eigentümliche Verhalten nicht recht auf Kosten des Ammoniaks zu setzen wäre, weil letzteres, wie ich gefunden habe, in konzentriertern Lösungen ein Sinken der konstanten Rotation bewirkt, versuchte ich, den Einfluss von Molybdänsäure allein zu bestimmen. Leider vermochte ich jedoch, da letztere nur in geringem Grade sich löslich erwies, hierbei nur eine verdünntere Lösung derselben anzuwenden. Dieselbe ergab das folgende Resultat:

Tabelle 88.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 0·1744 g Molybdänsäure (H_2MoO_4). Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	11·08°	82·06°
	15	10·69	79·21
	25	10·01	74·15
	35	9·49	70·31
	45	9·05	67·04
	55	8·66	64·15
	65	8·42	62·37
	75	8·20	60·74
	85	8·00	59·27
	95	7·82	57·93

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	105	7·68°	56·90°
	∞	7·04	52·16

$L = 1{\cdot}2649$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·1744 g Molybdänsäure.

$L = 1{\cdot}3789$

Tabelle 89.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 0·1744 g Molybdänsäure. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·38°	41·95°
	15	5·47	42·65
	25	5·76	44·90
	35	6·02	46·93
	45	6·18	48·18
	55	6·32	49·27
	65	6·44	50·21
	75	6·54	50·99
	∞	7·00	54·58

$L = 1{\cdot}2790$

Demnach tritt bei Gegenwart der schwach sauer reagierenden Molybdänsäure nur eine Beschleunigung der Rotationsänderungen ein, ohne merkbare Steigerung des Endwerts. In gleicher Weise verhält sich auch Ammoniummolybdat in stark verdünnter Lösung, d. h., erweist sich nur als beschleunigendes Agens.

Tabelle 90.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 0·0048 g Ammoniummolybdat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	11·07°	81·98°
	15	10·66	78·98
	25	9·99	74·01
	35	9·45	70·00
	45	9·03	66·89
	55	8·56	63·42
	65	8·36	61·93
	75	8·09	59·92
	85	7·90	58·52
	95	7·75	57·41
	105	7·62	56·45
	∞	7·02	52·00

$L = 0{\cdot}0567$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·0048 g Ammoniummolybdat.

L = 0·0611

Tabelle 91.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 0·0048 g Ammonium-molybdat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·30°	41·32°
	15	5·46	42·57
	25	5·78	45·06
	35	6·03	47·01
	45	6·20	48·34
	55	6·40	49·90
	65	6·51	50·76
	75	6·56	51·14
	∞	7·00	54·58

L = 0·0726

In welcher Weise das Ammoniummolybdat in konzentrierterer Lösung die Steigerung des Endwerts bewirkt, ob etwa die beiden Laktosemodifikationen mit dem Molybdat kompliziertere Verbindungen bilden, oder durch Eintritt des Molybdäns in die Molekel des Milchzuckers diese Erscheinung bedingt wird, lässt sich auf Grund vorstehender Versuche nicht entscheiden. Wahrscheinlich liegen hier verwickeltere Vorgänge vor, über welche Vermutungen aufzustellen vorderhand zwecklos erscheint.

Da der im Vorstehenden beobachtete Einfluss der Alkalien und alkalisch reagierenden Verbindungen auf die Rotationsänderungen wesentlich doch wohl auf der Wirkung der Hydroxylionen basiert, und deren Konzentration mehr oder minder hierbei bestimmend zu sein scheint, füge ich noch zwei Beobachtungsreihen in Gegenwart der sehr schwachen Base dem Harnstoff bei.

Tabelle 92.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 2·4000 g Harnstoff. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	11·04°	81·81°
	15	10·74	79·58
	25	10·09	74·71
	35	9·60	71·12
	45	9·14	67·70

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
	55	8·80	65·19
	65	8·49	62·90
	75	8·26	61·19
	85	8·07	59·78
	95	7·92	58·66
	105	7·79	57·71
	∞	7·05	52·23

$L = 0{\cdot}0228$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·4000 g Harnstoff.

$L = 0{\cdot}0126$

Tabelle 93.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 2·4000 g Harnstoff. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·31°	41·40°
	15	5·41	42·18
	25	5·70	44·44
	35	5·86	45·68
	45	6·07	47·33
	55	6·22	48·50
	65	6·37	49·66
	75	6·46	50·36
	∞	7·00	54·58

$L = 0{\cdot}0302$

Auf die Multirotation des Laktosehydrats übt, wie man sieht, auch Harnstoff einen beschleunigenden Einfluss aus, die Minusrotation des Laktoseanhydrids erleidet durch dieses Agens, wenigstens bei der hier angewandten Konzentration keine Änderung und vollzieht sich mit der gleichen Geschwindigkeit, wie in der wässrigen Lösung. Hinsichtlich des Leitvermögens zeigt sich, dass dieses bei beiden Modifikationen der Laktose bei Gegenwart von Harnstoff grösser ist, als die spezifische Leitfähigkeit des letztern allein, und Laktoseanhydrid hierbei wiederum einen höhern Wert ergibt, als das Laktosehydrat.

Im allgemeinen lässt sich aus den vorstehenden Beobachtungen entnehmen, dass Alkalien und alkalisch reagierende Verbindungen einen viel stärkern Einfluss auf die Rotationsvorgänge der Laktose haben, als selbst starke Säuren. Der Rotationsrückgang des gewöhnlichen Milchzuckers kann daher, gleich der Multirotation der Glykose, als Messmittel für Hydroxylionen dienen.

Einfluss der Neutralsalze.

Bei den Untersuchungen über die Multirotationsverhältnisse der Glykose unter der Einwirkung verschiedener Agenzien vermochte ich festzustellen, dass nicht nur Säuren und Basen, sondern auch eine Reihe von Salzen die Geschwindigkeit der Verminderung der spezifischen Drehung beeinflussen[1]). Dass die Laktose, welche nach den bisherigen Versuchen analoge Verhältnisse, wie die Glykose, ergaben, auch hinsichtlich der Salze in ähnlicher Weise reagieren würde, war anzunehmen. Darum habe ich auch den Einfluss letzterer in einigen Beispielen zu bestimmen versucht und lasse jetzt die entsprechenden experimentellen Daten folgen.

Als Ausgangsmaterial dienten auch hier möglichst reine, resp. gereinigte Präparate, von welchen Lösungen von bestimmtem Gehalt hergestellt wurden. Nach Möglichkeit, soweit die Löslichkeitsverhältnisse der einzelnen Verbindungen es zuliessen, gelangten die Salze in gleichen äquivalenten Mengen der leichtern Vergleichbarkeit und Übersichtlichkeit des Einflusses wegen zur Anwendung. Ausserdem sind, um die Einwirkung wechselnder Mengen der Salze zu bestimmen, diese in einzelnen Fällen in multiplen und submultiplen Verhältnissen von einem Grammäquivalent in zwei Litern den Laktoselösungen hinzugefügt worden.

Die Anstellung der Versuche geschah in ganz gleicher Weise, wie bei den vorhergehenden. Drei Minuten nach dem Beginn der Lösung der Laktose im 25 ccm-Kölbchen mit 10 ccm Wasser wurden 10 ccm der jeweiligen Lösung, meistens ein halbes Grammäquivalent desselben im Liter enthaltend, wodurch in diesem Fall eine Konzentration von fünf Litern resultierte, hinzugefügt und die Flüssigkeit sodann mit Wasser bis zur Marke ergänzt.

Das Leitvermögen ist gleichfalls, wie bisher, für die Lösung der hinzugegebenen Salze sowohl, wie für diejenige von gleicher Konzentration bei Gegenwart der Laktose bestimmt worden.

Tabelle 94.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 0·2925 g Natriumchlorid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	*t*	*w*	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	11·18°	82·79°
	15	10·90	80·74
	25	10·20	75·56

[1]) Diese Zeitschr. **22**, 429—438 (1897).

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O$
25°	35	9·73°	72·07°
	45	9·35	69·26
	55	8·98	66·53
	65	8·67	64·22
	75	8·39	62·16
	85	8·22	60·89
	95	8·02	59·41
	105	7·85	58·16
	∞	7·01	51·93

$L = 4·7607$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·2925 g Natriumchlorid.

$L = 5·2306$

Tabelle 95.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 0·5850 g Natriumchlorid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O$
25°	10	11·11°	82·30°
	15	10·86	80·46
	25	10·21	75·60
	35	9·69	71·78
	45	9·30	68·90
	55	8·97	66·45
	65	8·64	63·99
	75	8·34	61·79
	85	8·18	60·60
	95	8·03	59·48
	105	7·80	57·79
	∞	7·04	52·16

$L = 9·2069$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·5850 g Natriumchlorid.

$L = 10·0112$

Tabelle 96.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 1·1700 g Natriumchlorid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O$
25°	10	11·16°	82·66°
	15	10·84	80·32
	25	10·19	75·46
	35	9·71	71·93
	45	9·30	68·90

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O$
25°	55	8·95°	66·30°
	65	8·61	63·78
	75	8·38	62·07
	85	8·20	60·74
	95	8·05	59·64
	105	7·88	58·37
	∞	7·03	52·08

$L = 17{\cdot}4978$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 1·1700 g Natriumchlorid.

$L = 19{\cdot}5251$

Beim Vergleich der vorstehenden Zahlenreihe mit der Tabelle 55, welche die Werte der rein wässrigen Lösung des Laktosehydrats von derselben Konzentration für die gleichen Zeitintervalle enthält, ergibt sich, dass das Natriumchlorid sich vollständig indifferent erweist, denn bei den Konzentrationen von einem Grammäquivalent desselben in 20, 10 und 5 Litern verläuft der Rotationsrückgang des Laktosehydrats mit derselben Geschwindigkeit, wie in der rein wässrigen Lösung. Bei der Glykose zeigte sich durch Hinzufügen von Natriumchlorid eine mit steigendem Gehalt an demselben sich vermehrende Verzögerung der Multirotation[1]).

Tabelle 97.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 1·1700 g Natriumchlorid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·29°	41·25°
	15	5·45	42·49
	25	5·68	44·28
	35	5·91	46·08
	45	6·12	47·72
	55	6·23	48·57
	65	6·38	49·74
	75	6·44	50·21
	∞	7·03	54·81

$L = 17{\cdot}6864$

Auf die Rotationszunahme der Lösung des Laktoseanhydrids erweist das Natriumchlorid sich ebenfalls ohne Einfluss, wie sich aus dem Vergleich vorstehender Zahlen mit denen der Tabelle 56 ersehen lässt.

[1]) Diese Zeitschr. **22**, 435 (1897).

Tabelle 98.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 1·4200 g Natriumsulfat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	11·09°	82·13°
	15	10·83	80·23
	25	10·11	74·89
	35	9·68	71·71
	45	9·17	67·94
	55	8·78	65·04
	65	8·52	63·11
	75	8·27	61·27
	85	8·12	60·16
	95	7·89	58·45
	105	7·82	57·93
	∞	7·04	52·16

$L = 13·8299$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 1·4200 g Natriumsulfat.

$L = 15·4517$

Tabelle 99.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 1·4200 g Natriumsulfat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{12}$
25°	10	5·34°	41·63°
	15	5·46	42·57
	25	5·70	44·44
	35	5·93	46·24
	45	6·14	47·87
	55	6·29	49·05
	65	6·39	49·82
	75	6·50	50·67
	∞	7·00	54·58

$L = 13·8865$

Im Gegensatz zum Natriumchlorid wirkt bei der angewandten Konzentration das Natriumsulfat in Lösungen beider Modifikationen der Laktose auf den Verlauf der Drehungsänderungen in beschleunigendem Sinn (vergl. Tabellen 55 und 56).

Natriumacetat, das Salz einer schwachen Säure, übt auf die Rotationsänderungen beider Modifikationen der Laktose, wie man sieht, einen stärker beschleunigenden Einfluss aus, als Natriumsulfat. Die Ursache hierfür dürfte wohl auf hydrolytischen Vorgängen beruhen und auch

Tabelle 100.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 1·6400 g Natriumacetat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	10·36°	76·74°
	15	9·64	71·52
	25	8·77	64·97
	35	8·12	60·16
	45	7·73	57·27
	55	7·51	55·63
	65	7·37	54·61
	75	7·24	53·63
	85	7·18	53·19
	∞	7·05	52·23

$L = 11·4255$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 1·6400 g Natriumacetat

$L = 12·7267$

Tabelle 101.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 1·6400 g Natriumacetat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$
25°	10	5·60°	43·66°
	15	5·84	45·53
	25	6·29	49·96
	35	6·52	50·83
	45	6·73	52·47
	55	6·80	53·02
	65	6·86	53·48
	∞	7·01	54·59

$L = 12·5277$

in diesem Fall auf die Konzentration der Hydroxylionen zurückzuführen sein.. —

In folgendem sei die katalytische Einwirkung noch einiger anderer Salze gegeben.

Tabelle 102.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 2·0224 g Kaliumnitrat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	11·05°	81·85°
	15	10·65	78·91
	25	10·11	74·89
	35	9·62	71·27

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	45	9·16°	67·85°
	55	8·86	65·63
	65	8·58	63·56
	75	8·30	61·49
	85	8·12	60·16
	95	7·94	58·82
	105	7·82	57·93
	∞	7·06	52·30

$L = 19·3271$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·0224 g Kaliumnitrat

$L = 21·0054$

Tabelle 103.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 2·0224 g Kaliumnitrat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·36°	41·79°
	15	5·50	42·88
	25	5·72	44·60
	35	5·96	46·46
	45	6·07	47·33
	55	6·20	48·34
	65	6·39	49·82
	75	6·48	51·11
	∞	7·00	54·58

$L = 19·5439$

Tabelle 104.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 3·3204 g Kaliumjodid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{22}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	11·08°	82·06°
	15	10·72	79·41
	25	10·09	74·71
	35	9·63	71·34
	45	9·26	68·60
	55	8·87	65·70
	65	8·52	63·11
	75	8·34	61·79
	85	8·13	60·23
	95	7·95	58·89
	105	7·85	58·16
	∞	7·05	52·23

$L = 22·6838$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 3·3204 g Kaliumjodid

$L = 24{\cdot}8524$

Tabelle 105.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 3·3204 g Kaliumjodid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·40°	42·10°
	15	5·50	42·88
	25	5·79	45·14
	35	5·95	46·38
	45	6·13	47·79
	55	6·26	48·81
	65	6·42	50·06
	75	6·53	50·91
	∞	7·00	54·58

$L = 22{\cdot}8158$

Tabelle 106.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 1·4178 g Rubidiumchlorid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	40	11·18°	82·79°
	15	10·84	80·32
	25	10·24	75·86
	35	9·74	72·16
	45	9·30	68·90
	55	8·90	65·94
	65	8·61	63·78
	75	8·40	62·23
	85	8·20	60·74
	95	8·03	59·48
	105	7·90	58·53
	∞	7·05	52·23

$L = 22{\cdot}2500$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 1·4178 g Rubidiumchlorid.

$L = 24{\cdot}2783$

Tabelle 107.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 1·4178 g Rubidiumchlorid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·30°	41·32°
	15	5·43	42·34
	25	5·67	44·21
	35	5·89	45·92

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	45	6·10°	47·55°
	55	6·24	48·65
	65	6·35	49·51
	75	6·45	50·29
	∞	7·00	54·58

$L = 22·6366$

Tabelle 108.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 1·0700 g Ammoniumchlorid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	11·17°	82·71°
	15	10·77	79·80
	25	10·22	75·70
	35	9·64	71·42
	45	9·22	68·29
	55	8·90	65·94
	65	8·61	63·78
	75	8·35	61·86
	85	8·13	60·23
	95	8·02	59·41
	105	7·85	58·16
	∞	7·06	52·30

$L = 21·4486$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 1·0700 g Ammoniumchlorid.

$L = 23·2967$

Tabelle 109.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 1·0700 g Ammoniumchlorid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·38°	41·95°
	15	5·48	42·73
	25	5·77	44·99
	35	5·98	46·62
	45	6·10	47·55
	55	6·35	49·51
	65	6·40	49·90
	75	6·49	50·59
	∞	7·00	54·58

$L = 21·6560$

Tabelle 110.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 1·5200 g Ammoniumsulfocyanid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	12·02°	81·64°
	15	10·62	78·66
	25	10·09	74·71
	35	9·57	70·89
	45	9·15	67·78
	55	8·83	65·42
	65	8·55	63·34
	75	8·32	61·63
	85	8·10	60·01
	95	7·89	58·45
	105	7·76	57·49
	∞	7·04	52·16

$L = 19·5099$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 1·5200 g Ammoniumsulfocyanid.

$L = 21·4109$

Tabelle 111.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 1·5200 g Ammoniumsulfocyanid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·44°	42·41°
	15	5·59	43·58
	25	5·81	45·22
	35	6·03	47·01
	45	6·18	48·18
	55	6·27	48·89
	65	6·42	50·05
	75	6·55	51·06
	∞	7·00	54·58

$L = 19·7608$

Tabelle 112.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 0·9532 g Magnesiumchlorid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	11·23°	87·54°
	15	10·77	83·97
	25	10·19	79·41
	35	9·68	75·39
	45	9·20	71·73
	55	8·84	68·90

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	65	8·60°	67·05°
	75	8·31	64·79
	85	8·08	62·99
	95	7·96	62·05
	105	7·81	60·89
	∞	7·04	52·16
			L = 15·5460

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·9532 g Magnesiumchlorid.
L = 16·9038

Tabelle 113.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 0·9532 g Magnesiumchlorid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·34°	41·63°
	15	5·45	42·49
	25	5·75	44·83
	35	5·96	46·46
	45	6·14	47·87
	55	6·26	48·81
	65	6·38	49·74
	75	6·48	50·53
	∞	7·00	54·58
			L = 16·3003

Tabelle 114.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 1·9064 g Magnesiumchlorid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	11·15°	82·58°
	15	10·71	79·34
	25	10·08	74·64
	35	9·58	70·98
	45	9·11	67·48
	55	8·78	65·04
	65	8·46	62·67
	75	8·22	60·89
	85	8·04	59·57
	95	7·85	58·16
	105	7·77	57·55
	∞	7·04	52·16
			L = 29·2558

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 1·9064 g Magnesiumchlorid.
L = 31·9808

Tabelle 115.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 1·9064 g Magnesiumchlorid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·37°	41·87°
	15	5·48	42·73
	25	5·79	45·14
	35	5·98	46·62
	45	6·17	48·10
	55	6·32	49·27
	65	6·42	50·05
	75	6·51	50·76
	∞	7·00	54·58

$L = 29{\cdot}2935$

Tabelle 116.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 1·2020 g Magnesiumsulfat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	11·20°	82·96°
	15	10·74	79·58
	25	10·05	74·44
	35	9·60	71·12
	45	9·17	67·94
	55	8·75	64·82
	65	8·45	62·61
	75	8·23	60·96
	85	8·04	59·57
	95	7·83	58·01
	105	7·69	56·97
	∞	7·03	52·08

$L = 8{\cdot}8420$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 1·2020 g Magnesiumsulfat.

$L = 9{\cdot}7378$

Tabelle 117.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 1·2020 g Magnesiumsulfat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·37°	41·87°
	15	5·49	42·81
	25	5·80	45·22
	35	5·97	46·55
	45	6·14	47·87

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	55	6·32°	49·27°
	65	6·43	50·13
	75	6·54	50·99
	∞	7·00	54·58

$L = 8{\cdot}8637$

Tabelle 118.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktosehydrat und 2·0800 g Baryumchlorid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	11·05°	81·85°
	15	10·68	79·12
	25	10·10	74·82
	35	9·60	71·12
	45	9·25	68·52
	55	8·90	65·94
	65	8·59	63·63
	75	8·36	61·93
	85	8·17	60·52
	95	8·02	59·41
	105	7·89	58·45
	∞	7·06	52·30

$L = 16{\cdot}8567$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·0800 g Baryumchlorid.

$L = 18{\cdot}4219$

Tabelle 119.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 2·0800 g Baryumchlorid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·38°	41·95°
	15	5·52	43·03
	25	5·84	45·53
	35	5·95	46·38
	45	6·10	47·55
	55	6·32	49·27
	65	6·41	49·98
	75	6·52	50·83
	∞	7·01	54·66

$L = 16{\cdot}9227$

Tabelle 120.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 0·8908 g Aluminiumchlorid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	11·00°	81·49°
	15	10·53	78·00
	25	9·88	73·19
	35	9·32	69·04
	45	8·88	65·79
	55	8·49	62·90
	65	8·21	60·81
	75	7·99	59·19
	85	7·77	57·55
	95	7·72	57·19
	105	7·53	55·78
	∞	7·04	52·16

$L = 14·6031$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·8908 g Aluminiumchlorid.

$L = 15·9798$

Tabelle 121.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 0·8908 g Aluminiumchlorid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·45°	42·49°
	15	5·54	43·19
	25	5·81	45·30
	35	6·05	47·18
	45	6·25	48·73
	55	6·38	49·74
	65	6·52	50·83
	75	6·58	51·30
	∞	7·00	54·58

$L = 14·7847$

Aus den vorstehenden Beispielen ist zu ersehen, dass auch sogenannte neutrale Verbindungen unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen als beschleunigende Agenzien auf die Rotationsänderungen der Laktose zu betrachten seien. Sämtliche in Anwendung gekommenen Salze von verschiedenem Typus, mit Ausnahme von Natriumchlorid, bewirken einen mehr oder minder schnellern Verlauf des Rückgangs

der spezifischen Drehung des Laktosehydrats, wie auch der Drehungszunahme des Laktoseanhydrids, und nur in der Lösung des letztern ist auch bei Gegenwart von Rubidiumchlorid bei der angewandten Konzentration kein merkbarer Einfluss vorhanden.

In Hinsicht des Leitvermögens ergibt sich, dass die spezifische Leitfähigkeit der Neutralsalze in ihren Lösungen durch die Gegenwart der Laktose eine Depression erfährt, welche in allen untersuchten Fällen durch Laktoseanhydrid durchweg in geringerm Masse, als durch Laktosehydrat erfolgt. Eine wesentliche Änderung der Leitfähigkeit der Gemische vom Beginn der Rotationsänderung bis zur konstanten Drehung macht sich nicht bemerkbar, wie ich in einigen der vorliegenden Fälle zu konstatieren vermochte.

Die Beobachtungen mit Magnesiumchlorid lassen erkennen, dass eine grössere Menge neutralen Salzes auch eine entsprechend gesteigerte Beschleunigung der Rotationsvorgänge bewirkt. Um noch ein weiteres Beispiel in gleicher Richtung zu geben, habe ich auch die Haloidsalze des Kadmiums, in verschiedenen Mengen angewandt, untersucht. Diese Bestimmungen sollen des weitern auch dazu dienen, um zu erfahren, ob bei gleichbleibender Basis die Natur der Haloide sich etwa von irgend welchem besondern Einfluss erweise.

Tabelle 122.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 1·8299 g Kadmiumchlorid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O$
25°	10	11·06°	81·93°
	15	10·68	79·12
	25	10·06	74·50
	35	9·51	70·46
	45	8·98	66·53
	55	8·70	64·45
	65	8·39	62·16
	75	8·16	60·45
	85	7·94	58·82
	95	7·81	57·86
	105	7·62	56·45
	∞	7·05	52·23

$L = 5·6628$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 1·8299 g Kadmiumchlorid.

$L = 6·3150$

Tabelle 123.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 1·8299 g Kadmiumchlorid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	*t*	*w*	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·31°	41·40°
	15	5·45	42·59
	25	5·72	44·60
	35	6·00	46·78
	45	6·12	47·83
	55	6·30	49·11
	65	6·46	50·36
	75	6·52	50·83
	∞	7·00	54·58

$L = 5{\cdot}6823$

Tabelle 124.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 3·6598 g Kadmiumchlorid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	*t*	*w*	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	11·06°	85·94°
	15	10·61	78·59
	25	9·88	73·19
	35	9·39	69·56
	45	8·93	66·15
	55	8·54	63·27
	65	8·21	60·81
	75	7·97	59·05
	85	7·80	57·79
	95	7·68	56·90
	105	7·58	56·15
	∞	7·05	52·23

$L = 8{\cdot}8844$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 3·6598 g Kadmiumchlorid.

$L = 9{\cdot}8603$

Tabelle 125.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 3·6598 g Kadmiumchlorid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	*t*	*w*	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·36°	41·79°
	15	5·51	42·96
	25	5·84	45·53
	35	6·06	47·25

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	45	6·24°	48·65°
	55	6·38	49·74
	65	6·50	50·67
	75	6·60	51·45
	∞	7·00	54·58

$L = 8{\cdot}9016$

Tabelle 126.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 2·7201 g Kadmiumbromid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	10·97°	81·28°
	15	10·66	78·98
	25	10·09	74·71
	35	9·55	70·74
	45	9·05	67·04
	55	8·68	64·30
	65	8·35	61·86
	75	8·15	60·52
	85	7·98	59·11
	95	7·83	58·01
	105	7·75	57·41
	∞	7·05	52·23

$L = 8{\cdot}9901$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·7201 g Kadmiumbromid.

$L = 9{\cdot}9923$

Tabelle 127.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 2·7201 g Kadmiumbromid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·36°	41·79°
	15	5·51	43·03
	25	5·77	44·99
	35	5·99	46·70
	45	6·19	48·26
	55	6·36	49·66
	65	6·46	50·36
	75	6·54	50·99
	∞	7·00	54·58

$L = 9{\cdot}0032$

Tabelle 128.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 5·4402 g Kadmiumbromid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	10·90°	80·74°
	15	10·49	77·69
	25	9·89	73·26
	35	9·35	69·26
	45	8·84	65·49
	55	8·49	62·90
	65	8·22	60·89
	75	7·98	59·12
	85	7·80	57·78
	95	7·65	56·67
	105	7·56	56·01
	∞	7·05	52·23

$L = 13·9337$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 5·4402 g Kadmiumbromid.

$L = 15·5083$

Tabelle 129.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 5·4402 g Kadmiumbromid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·48°	42·73°
	15	5·59	43·58
	25	5·89	45·92
	35	6·14	47·87
	45	6·33	49·35
	55	6·49	50·59
	65	6·62	51·62
	75	6·73	52·47
	∞	7·00	54·58

$L = 13·9629$

Tabelle 130.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 3·6981 g Kadmiumjodid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	11·06°	81·93°
	15	10·69	79·20
	25	10·07	74·57
	35	9·50	70·37
	45	9·15	67·78
	55	8·74	64·73

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	65	8·47°	62·75°
	75	8·22	60·89
	85	7·98	59·12
	95	7·82	57·93
	105	7·69	56·97
	∞	7·03	52·08
			L = 4·8682

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 3·6981 g Kadmiumjodid.
L = 5·5258

Tabelle 131.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 3·6981 g Kadmiumjodid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·36°	41·79°
	15	5·53	43·11
	25	5·79	45·14
	35	6·03	47·01
	45	6·20	48·34
	55	6·34	49·43
	65	6·50	50·67
	75	6·64	51·77
	∞	7·00	54·58
			L = 4·8771

Tabelle 132.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 7·3962 g Kadmiumjodid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	10·98°	81·36°
	15	10·54	78·09
	25	9·80	72·59
	35	9·18	68·00
	45	8·71	64·52
	55	8·33	61·70
	65	8·01	59·33
	75	7·82	57·93
	85	7·67	56·82
	95	7·54	55·86
	105	7·45	55·20
	∞	7·06	52·30
			L = 7·6502

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 7·3962 g Kadmiumjodid.
L = 8·7364

Tabelle 133.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 7·3962 g Kadmiumjodid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	*t*	*w*	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·51°	42·96°
	15	5·67	44·21
	25	6·06	47·25
	35	6·26	48·81
	45	6·45	50·29
	55	6·63	51·69
	65	6·75	52·62
	75	6·82	53·18
	∞	7·01	54·66

$L = 7·7152$

Beim Durchmustern der vorstehenden Tabellen ergibt sich für den Einfluss der Kadmiumsalze gleichfalls eine beschleunigende Wirkung auf die Rotationsänderungen der Laktoselösungen beider Modifikationen. Die Beschleunigung wird, wie beim Magnesiumchlorid beobachtet worden, durch eine grössere Konzentration der Lösungen der Haloidverbindungen ungefähr in gleichem Masse gesteigert. Bei einem Gehalt von einem Grammäquivalent der Kadmiumsalze in 2·5 Litern der Lösung ist der beschleunigende Einfluss von Kadmiumjodid erheblicher, als derjenige von Kadmiumbromid und Kadmiumchlorid, sowohl beim Rotationsrückgang des Laktosehydrats, als auch bei der Drehungszunahme des Laktoseanhydrids, demnach muss das Kadmiumjodid als stärkeres katalytisches Agens betrachtet werden, als die entsprechende Chlor- und Bromverbindung.

Die Änderung des Leitvermögens der Kadmiumsalze bei Gegenwart von Laktose ist von der gleichen Art, wie bei den übrigen Salzen. Auch hier setzt das Anhydrid die spezifische Leitfähigkeit der rein wässrigen Lösungen der Haloidverbindungen in geringerm Betrag herab, als das Hydrat.

Als Ergänzung zum Einfluss der Neutralsalze mögen noch die folgenden mit Bleiacetat, Quecksilberchlorid und Thalliumnitrat ausgeführten Bestimmungen hier angereiht sein.

Tabelle 134.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 3·2440 g Bleiacetat Länge des Rohrs 3 dcm.

T	*t*	*w*	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	9·01°	66·74°
	15	8·00	59·27

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	20	7·50°	55·56°
	25	7·24	53·63
	30	7·13	52·82
	∞	7·03	52·08

$L = 3·1106$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 3·2440 g Bleiacetat

$L = 3·4777$

Tabelle 135.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 3·2440 g Bleiacetat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	6·06°	47·25°
	15	6·48	50·53
	25	6·86	53·57
	35	6·92	53·95
	45	6·95	54·19
	∞	6·99	54·50

$L = 3·2795$

Aus vorstehendem ersieht man, dass Bleiacetat in weit höherm Grade eine Beschleunigung auf die Rotationsvorgänge ausübt, als alle bisher untersuchten Neutralsalze. Hinsichtlich der Leitfähigkeit der Bleiacetat und Laktose enthaltenden, gegenüber der reinen Bleiacetatlösung dagegen zeigen sich nicht grössere Unterschiede, als in den vorhergehenden Fällen.

Tabelle 136.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 1·3550 g Quecksilberchlorid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	10·87°	80·54°
	15	10·50	77·78
	25	9·75	72·23
	35	9·20	68·16
	45	8·80	65·19
	55	8·46	62·67
	65	8·17	60·52
	75	7·93	58·75
	85	7·77	57·55
	95	7·62	56·45
	105	7·50	55·56
	∞	7·05	52·23

$L = 0·0776$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 1·3550 g Quecksilberchlorid
$L = 0{\cdot}0739$

Tabelle 137.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 1·3550 g Quecksilberchlorid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·58°	43·50°
	15	5·70	44·44
	25	5·97	46·55
	35	6·14	47·87
	45	6·29	49·05
	55	6·43	50·13
	65	6·55	51·06
	75	6·65	51·84
	∞	7·00	54·58

$L = 0{\cdot}0860$

Quecksilberchlorid in der Konzentration von einem Grammäquivalent in zehn Litern (eine grössere Konzentration war der geringern Löslichkeit des Quecksilberchlorids wegen nicht anwendbar) wirkt ebenfalls noch stark beschleunigend. Das geringe Leitvermögen des Quecksilberchlorids erfährt indessen durch die Gegenwart von Laktose eine Steigerung, und zwar eine grössere durch das Anhydrid, als durch das Hydrat.

Tabelle 138.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 2·6618 g Thalliumnitrat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	11·16°	82·66°
	15	10·71	79·34
	25	10·08	74·64
	35	9·54	70·66
	45	9·17	67·94
	55	8·85	65·55
	65	8·55	63·34
	75	8·31	61·56
	85	8·09	59·92
	95	7·91	58·60
	105	7·80	57·79
	∞	7·04	52·16

$L = 10{\cdot}1432$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·6618 g Thalliumnitrat
$L = 11{\cdot}1421$

Tabelle 139.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 2·6618 g Thalliumnitrat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	*t*	*w*	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·30°	41·32°
	15	5·41	42·18
	25	5·72	44·51
	35	5·91	46·08
	45	6·08	47·41
	55	6·20	48·34
	65	6·33	49·35
	75	6·42	50·05
	∞	7·00	54·58

$L = 10·1998$

Tabelle 140.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 5·3236 g Thalliumnitrat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	*t*	*w*	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{11}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	11·06°	81·93°
	15	10·68	79·12
	25	10·06	74·50
	35	9·51	70·46
	45	9·07	67·19
	55	8·72	64·60
	65	8·41	62·30
	75	8·20	60·74
	85	8·01	59·33
	95	7·85	58·16
	105	7·72	57·19
	∞	6·98	51·84

$L = 18·4313$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 5·3236 g Thalliumnitrat

$L = 20·7037$

Tabelle 141.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 5·3236 g Thalliumnitrat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	*t*	*w*	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·28°	41·16°
	15	5·38	41·95
	25	5·61	43·74
	35	5·79	45·14
	45	5·96	46·46

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	55	6·12°	47·72°
	65	6·27	48·89
	75	6·38	49·74
	∞	6·92	53·95

$L = 18·4808$

Auch das Thalliumnitrat bewirkt in der Lösung des Laktosehydrats eine Beschleunigung des Vorgangs, welche mit steigendem Gehalt an Salz wächst. In der Lösung des Laktoseanhydrids verläuft bei einem Gehalt von einem Grammäquivalent Thalliumnitrat in zehn Litern die Rotationszunahme mit der gleichen Geschwindigkeit, wie in der rein wässrigen Lösung, bei der Konzentration von einem Grammäquivalent in fünf Litern scheint sich dagegen ein verzögernder Einfluss geltend zu machen. Es mag noch erwähnt sein, dass bei letzterer Konzentration beide Modifikationen einen niedrigern Endwert ergeben, während derselbe durch die Gegenwart der andern Salze keine bemerkenswerte Änderung erleidet. Die Erniedrigung des Leitvermögens von Thalliumnitrat durch die Laktose erfolgt im gleichen Sinne, wie bei der Mehrzahl der untersuchten Lösungen.

Die im vorhergehenden beobachteten Erscheinungen bei Gegenwart von Säuren, Basen und Salzen führen zu dem Ergebnis, dass die Rotationsänderungen beider Laktosemodifikationen durch alle drei Typen chemischer Verbindungen mehr oder minder eine Beeinflussung erfahren, welche im allgemeinen sich in einer Beschleunigung sowohl der Multi- als auch Minusrotation äussert. Hierbei erweisen sich am stärksten die Basen, weniger stark die Säuren, während die Salze grösstenteils in ihrer Wirkung noch den letztern nachstehen. Da bei diesen im wesentlichen katalytischen Vorgängen als Ausschlag gebender Faktor wohl die Konzentration der Wasserstoff- und Hydroxylionen anzunehmen ist, wobei letztere sich von weit stärkerm Einfluss erweisen als erstere, da ferner die Wirkung der Salze wahrscheinlich auf die in der Lösung derselben in grösserm oder geringerm Masse vor sich gehende hydrolytische Spaltung zurückzuführen ist, erschien es mir von einigem Interesse, ein solches Beispiel in das Bereich der vorstehenden Untersuchung hineinzuziehen, in welchem eine sich in der Lösung vollziehende Hydrolyse auch durch gewöhnliche Reagenzien nachweisbar ist, bezw. den Übergang von alkalischer Reaktion durch die neutrale zur sauren und die dadurch etwa bedingten Änderungen in dem Gang der Multi- und Minusrotation der Laktose zu verfolgen.

Besonders geeignet hierzu erschienen mir die Ammoniumsalze der Orthophosphorsäure, von welchen das dreibasische mit Lackmus alkalisch, das zweibasische neutral und das einbasische sauer reagiert.

Tabelle 142.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 0·9946 g Triammoniumphosphat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	*t*	*w*	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	7·52°	55·71°
	15	7·05	52·23
	∞	7·05	52·23

L = 13·0851

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·9946 g Triammoniumphosphat
L = 14·5088

Tabelle 143.

In 100 g der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 0·9946 g Triammoniumphosphat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	*t*	*w*	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	6·85°	53·40°
	15	7·00	54·58
	∞	7·00	54·58

L = 13·1416

Wie man sieht, bewirkt das alkalisch reagierende Triammoniumphosphat bei vorstehender Konzentration das Gleiche, wie $^1/_{10}$-norm. Natriumkarbonatlösung, indem bereits nach 15 Minuten die konstante Drehung erreicht wird, ohne weitere Änderung des Wertes bei längerer Dauer des Versuchs. Nach diesem Ergebnis lässt sich darum Trinatriumphosphat in derselben Weise wie Natriumkarbonat bei analytischen Arbeiten, zur Einstellung der Endrotation des Milchzuckers verwerten.

Tabelle 144.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 0·0012 g Triammoniumphosphat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	*t*	*w*	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	11·05°	81·85°
	15	10·76	76·73
	25	10·10	74·82
	35	9·57	70·89
	45	9·10	67·41
	55	8·75	64·82

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	65	8·44°	62·52°
	75	8·20	60·74
	85	8·01	59·33
	95	7·86	58·22
	105	7·73	57·27
	∞	7·04	52·16

$L = 0·0382$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·0012 g Triammoniumphosphat

$L = 0·0309$

Tabelle 145.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 0·0012 g Triammoniumphosphat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·39°	42·03°
	15	5·51	42·96
	25	5·80	45·22
	35	5·99	46·70
	45	6·15	47·95
	55	6·31	49·19
	65	6·43	50·13
	75	6·54	50·99
	∞	7·00	54·58

$L = 0·0506$

In sehr starken Verdünnungen dagegen, gleich den Alkalien und den andern alkalisch reagierenden Verbindungen, äussert das Triammoniumphosphat nur einen beschleunigenden Einfluss, wie es die vorstehenden Tabellen erkennen lassen.

Das elektrische Leitvermögen bei so geringer Konzentration zeigt auch ähnliche Verhältnisse, wie die unter analogen Umständen bei der Anwendung von Natriumkarbonat erhaltenen.

Tabelle 146.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 0·8809 g Diammoniumphosphat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	9·74°	72·16°
	15	8·56	63·42
	20	7·96	58·96
	25	7·54	55·86
	30	7·26	53·79

T	*t*	*w*	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	35	7·20°	53·33°
	40	7·17	53·10
	∞	7·05	52·23

$L = 7·5606$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·8809 g Diammoniumphosphat

$L = 8·3592$

Tabelle 147.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 0·8809 g Diammoniumphosphat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	*t*	*w*	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·91°	46·08°
	15	6·38	49·74
	20	6·63	51·69
	25	6·83	53·25
	30	6·90	53·79
	35	6·93	54·02
	40	6·94	54·12
	∞	7·00	54·58

$L = 7·5917$

Tabelle 148.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 0·7672 g Monoammoniumphosphat. Länge des Rohrs 3 dcm

T	*t*	*w*	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	10·94°	81·06°
	15	10·37	76·65
	25	9·51	70·46
	35	8·92	66·09
	45	8·41	62·30
	55	8·15	60·39
	65	7·90	58·52
	75	7·66	56·74
	85	7·50	55·56
	95	7·40	54·81
	105	7·35	54·45
	∞	7·05	52·23

$L = 5·0544$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·7672 g Monoammoniumphosphat.

$L = 5·5409$

Tabelle 149.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 0·7672 g Monoammoniumphosphat. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·44°	42·41°
	15	5·88	45·84
	25	6·03	47·01
	35	6·25	48·73
	45	6·41	49·98
	55	6·55	51·06
	65	6·67	52·00
	75	6·77	52·78
	∞	7·00	54·58

$L = 5{\cdot}0770$

Wie man sieht, bewirkt Diammoniumphosphat eine stärkere Beschleunigung als Monoammoniumphosphat. Die spezifische Leitfähigkeit des erstern ist, dem letztern gegenüber, ebenfalls grösser. Überhaupt wächst bei den Ammoniumphosphaten mit steigendem Leitvermögen parallel auch ihr Einfluss auf die Rotationsvorgänge der beiden Modifikationen der Laktose.

An diese Bestimmungen sei noch eine Versuchsreihe mit reiner Phosphorsäure von der gleichen Konzentration wie die Lösungen der Phosphate hier angereiht.

Tabelle 150.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 0·6535 g Phosphorsäure. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	10·72°	79·41°
	15	10·22	75·70
	25	9·26	68·60
	35	8·64	64·00
	45	8·19	60·67
	55	7·90	58·52
	65	7·62	56·45
	75	7·40	54·71
	85	7·34	54 38
	95	7·25	53·70
	105	7·20	53·33
	∞	7·04	52·16

$L = 6{\cdot}9072$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·6535 g Phosphorsäure.

$L = 7{\cdot}5672$

Tabelle 151.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 0·6535 g Phosphorsäure. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·46°	42·57°
	15	5·90	46·01
	25	6·05	47·18
	35	6·31	49·19
	45	6·57	51·23
	55	6·70	52·24
	65	6·79	52·94
	75	6·86	53·48
	∞	7·00	54·58

$L = 7{\cdot}0184$

Die vorstehenden Versuche zeigen, dass auf Phosphorsäure, wie ja nach dem bisherigen zu erwarten war, eine Beschleunigung der Multi-, bezw. Minusrotation der Laktose verursacht. Der Grad der beschleunigenden Einwirkung ist der Art, dass die Phosphorsäure hierbei zwischen Mono- und Diammoniumphosphat zu stehen kommt. Somit ergibt sich hinsichtlich des beschleunigenden Einflusses die Reihenfolge Monoammoniumphosphat, Phosphorsäure, Diammoniumphosphat und Triammoniumphosphat. In gleicher Richtung hiermit wächst auch das elektrische Leitvermögen genannter Verbindungen.

Die hier erhaltenen Ergebnisse erscheinen mir als weiterer Beleg für die bereits bei der Untersuchung der Multirotationsverhältnisse der Glykose ausgesprochene Anschauung über den Einfluss der Neutralsalze dienen zu können. Wie bei der Glykose äussern auch bei der Laktose sämtliche untersuchten Salze eine beschleunigende Wirkung auf den Rotationsverlauf des Laktosehydrats, mit alleiniger Ausnahme von Natriumchlorid, welches bei der Glykose eine Verzögerung der Geschwindigkeit der Multirotation bewirkt, den Rotationsänderungen der Laktose gegenüber aber sich indifferent verhält. (Bei der Minusrotation des Laktoseanhydrids erweist sich auch das Rubidiumchlorid als indifferentes Agens, und Thalliumnitrat, wie vorstehend schon bemerkt, scheint eine Verzögerung auszuüben.) Gerade das abweichende Verhalten des Natriumchlorids dürfte die Annahme weiter wahrscheinlich machen, dass der Einfluss der andern Salze auf den Rotationsverlauf beider Zuckerarten durch hydrolytische Vorgänge zu erklären sei, zu welcher Anschauung neuerdings auch Kurt Arndt[1]) gelangt. Die Ausnahme-

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **28**, 364.

stellung des Natriumchlorids liesse sich dann in dem Sinne deuten, dass in demselben ein gleicher Energieinhalt der Natriumionen und Chlorionen zum Ausdruck käme. Wenn je nach der Natur der das Salz bildenden Base oder Säure bald der basische, bald der saure Charakter zur Geltung kommt, würde die Konzentration der durch Hydrolyse entstehenden Hydroxylionen oder Wasserstoffionen die Geschwindigkeit des Rotationsverlaufs mehr oder minder beschleunigen, die am meisten hydrolytisch gespaltenen Verbindungen auch den stärksten Einfluss ausüben. Bei den Ammoniumsalzen der Phosphorsäure tritt dieses auch deutlich in die Erscheinung, indem mit dem sukzessiven Ersatz von Wasserstoff in der schwachen Säure die Geschwindigkeit der Rotationsänderung entsprechend gesteigert wird, parallel gehend mit dem Ansteigen des Werts für das Leitvermögen. Dass jedoch eine solche Übereinstimmung nicht durchweg besteht, d. h. der Dissociationsgrad der einwirkenden Körper allein das ausschlaggebende Moment ist, wie beim Durchmustern der vorstehenden andern Tabellen über den Einfluss der Salze zu ersehen ist, deutet darauf hin, dass, wenn man die eben ausgesprochenen Annahmen auch gelten lässt, ausser den Wirkungen der Hydroxylionen und Wasserstoffionen wohl noch andere Ursachen verwickelter Natur den beobachteten Erscheinungen und Verhältnissen zu Grunde liegen mögen, deren Klärung erst von einem weitern Fortschritt der Wissenschaft erhofft werden darf.

Einfluss einiger schwacher Säuren.

Zur Ergänzung der Kenntnisse über die Rotationserscheinungen der Laktose habe ich ferner auch einige Versuche hinsichtlich des Einflusses schwacher Säuren angestellt. Liess sich auch erwarten, dass hierbei keine Besonderheiten zu Tage treten würden, so erschien es mir immerhin nicht überflüssig, mein Beobachtungsmaterial auch nach dieser Richtung hin auszudehnen. Die Versuchsanordnung ist die bisherige, und lasse ich darum direkt die erhaltenen Daten folgen.

Tabelle 152.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 0·9200 g Ameisensäure. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	10·90°	80·74°
	15	10·58	78·38
	25	9·88	73·19
	35	9·31	68·96

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	45	8·88°	65·79°
	55	8·50	62·96
	65	8·24	61·03
	75	8·00	59·27
	85	7·80	57·79
	95	7·64	56·59
	105	7·54	55·86
	∞	7·05	52·23

$L = 2·0615$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·9200 g Ameisensäure.

$L = 2·3134$

Tabelle 153.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 0·9200 g Ameisensäure. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·39°	42·03°
	15	5·54	43·19
	25	5·89	45·92
	35	6·08	47·41
	45	6·26	48·81
	55	6·41	49·98
	65	6·54	50·99
	75	6·65	51·86
	∞	7·00	54·58

$L = 2·1069$

Tabelle 154.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 0·1200 g Essigsäure. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	11·08°	82·06°
	15	10·59	78·45
	25	10·00	74·08
	35	9·49	70·31
	45	9·10	67·41
	55	8·75	64·88
	65	8·49	62·90
	75	8·24	61·03
	85	8·02	59·41

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	95	7·84°	58·08°
	105	7·71	57·12
	∞	7·04	52·16

$L = 0·6019$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·1200 g Essigsäure.

$L = 0·6795$

Tabelle 155.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 1·2000 g Essigsäure. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·33°	41·56°
	15	5·45	42·49
	25	5·77	44·99
	35	5·99	46·70
	45	6·18	48·18
	55	6·34	49·43
	65	6·46	50·36
	75	6·56	51·14
	∞	7·00	54·58

$L = 0·6289$

Tabelle 156.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 0·1760 g Buttersäure. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	11·05°	81·85°
	15	10·73	79·49
	25	10·02	74·22
	35	9·50	70·37
	45	9·06	67·11
	55	8·76	64·89
	65	8·48	62·82
	75	8·21	60·81
	85	8·02	59·41
	95	7·84	58·08
	105	7·70	57·05
	∞	7·04	52·16

$L = 0·5443$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 0·1760 g Buttersäure.

$L = 0·6158$

Tabelle 157.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 0·1760 g Buttersäure. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·33°	41·56°
	15	5·42	42·26
	25	5·75	44·83
	35	6·00	46·77
	45	6·20	48·34
	55	6·35	49·51
	65	6·49	50·59
	75	6·58	51·30
	∞	7·00	54·58

$L = 0·5794$

Die vorstehenden Tabellen lassen erkennen, dass auch schwache organische Säuren unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen beschleunigend auf den Rotationsverlauf beider Laktosemodifikationen wirken. Wie jedoch mit wachsendem Kohlenstoffgehalt in der Reihe der homologen Säuren, deren Leitvermögen sich vermindert, verringert sich auch die beschleunigende Wirkung derselben auf die Drehungsänderungen, es findet hier also wieder ein Parallelismus beider Erscheinungen statt. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit dient ja als Mass der Dissociation und Konzentration der Wasserstoffionen, deren letztere, wie sich aus den vorliegenden Beispielen ergibt, also auch für die Wirkung der schwachen Säuren als bestimmender Faktor erscheint. Die am meisten dissociierte Ameisensäure beschleunigt den Vorgang auch am meisten, und die in weit geringerm Grade leitende Essigsäure und Buttersäure erweisen sich entsprechend auch viel schwächer. Die Depression des Leitvermögens der Säuren in den Lösungen, welche gleichzeitig Laktose enthalten, erweist sich auch in diesen Fällen im gleichen Sinn, wie bisher.

An diese Versuche über den Einfluss organischer Säuren seien auch noch die Bestimmungen angereiht, welche ich bei Gegenwart der gewöhnlichen Weinsäure ausgeführt habe. Über die optischen Eigenschaften der letztern besitzen wir eine sehr reichhaltige Literatur[1]), welche es gerechtfertigt erscheinen lässt, das Verhalten der Weinsäure auch bei den Rotationsänderungen der Laktose in Betracht zu ziehen. Die Lösung der Weinsäure enthielt ein Grammäquivalent derselben in zwei Litern Wasser gelöst. Von dieser Lösung wurden 10 ccm in ein

[1]) Vergl. Optischer Teil des Handbuchs der Stereochemie, Walden, Seite 227.

25 ccm-Kölbchen gebracht, mit Wasser bis zur Marke ergänzt, und die Flüssigkeit bei 25° polarisiert. Als Mittel aus mehrern Einstellungen wurde ein Winkel von 0·74°, gleich der spezifischen Drehung $[\alpha]_D$ von 16·44° erhalten. Wie bisher wurden drei Minuten nach Beginn der Lösung der Laktose mit 10 ccm Wasser, 10 ccm derselben halbnormalen Weinsäure hinzugefügt. In den beiden folgenden Tabellen sind ausser den direkt gemessenen Winkeln auch diejenigen Werte angeführt, welche nach Abzug der der Weinsäure eignen Drehung resultieren, um den Vergleich des Rotationsverlaufs unter diesen Umständen mit der rein wässrigen Lösung der Laktose zu erleichtern.

Tabelle 158.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 1·5000 g Weinsäure. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	*t*	*w*	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O$
25°	10	11·68 — 0·74 = 10·94°	81·06°
	15	11·25 „ 10·51	77·85
	25	10·51 „ 9·77	72·38
	35	9·91 „ 9·17	67·94
	45	9·41 „ 8·67	64·22
	55	9·06 „ 8·32	61·63
	65	8·78 „ 8·04	59·57
	75	8·55 „ 7·81	57·86
	85	8·34 „ 7·60	56·30
	95	8·20 „ 7·46	55·26
	105	8·09 „ 7·35	54·45
	∞	7·78 „ 7·04	52·16

$L = 3·1761$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 1·5000 g Weinsäure.

$L = 3·5024$

Tabelle 159.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 1·5000 g Weinsäure. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	*t*	*w*	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	6·12 — 0·74 = 5·38°	41·95°
	15	6·23 „ 5·49	42·81
	25	6·60 „ 5·86	45·68
	35	6·84 „ 6·10	47·55
	45	7·02 „ 6·28	48·97
	55	7·18 „ 6·44	50·21
	65	7·32 „ 6·58	51·30
	75	7·42 „ 6·68	52·28
	∞	7·74 „ 7·00	54·58

$L = 3·1808$

Auch die zweibasische Weinsäure wirkt beschleunigend auf die Multi- und Minusrotation und, entsprechend ihrem höhern Leitvermögen, stärker als die Ameisensäure. Im übrigen zeigt die Weinsäure, ein optisch aktiver Körper, keinen weitern Einfluss, da sowohl das Hydrat, wie das Anhydrid der Laktose als konstante Drehung auch unter diesen Umständen die bisher erhaltenen Werte geben. Auch hier wird die Leitfähigkeit der Weinsäure durch die Gegenwart der Laktose vermindert.

Als weitere Beispiele für den Einfluss sehr wenig dissociierter organischer Verbindungen lasse ich noch die mit Phenol und die mit Kakodylsäure angestellten Versuche folgen, welchen zum Vergleich die Bestimmungen mit der gleichfalls nur in geringem Mass leitenden wässrigen Lösung von Schwefelwasserstoff vorausgeschickt seien. Die letztere wurde durch Sättigen von Wasser mit Schwefelwasserstoff bei 17·5° hergestellt; 10 ccm dieser Flüssigkeit wurden mit Wasser verdünnt und dann das spezifische Leitvermögen bestimmt, welches betrug $L = 0{\cdot}0882$.

Tabelle 160.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und Schwefelwasserstoff. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	11·08°	82·06°
	15	10·74	79·58
	25	10·18	75·39
	35	9·70	71·86
	45	9·27	68·68
	55	8·86	65·63
	65	8·55	63·34
	75	8·34	61·79
	85	8·16	60·45
	95	8·00	59·27
	105	7·87	58·30
	∞	(7·05)	52·23

$L = 0{\cdot}0569$

Tabelle 161.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und Schwefelwasserstoff. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·32°	41·48°
	15	5·52	43·03
	25	5·78	45·06

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	35	5·98°	46·62°
	45	6·16	48·03
	55	6·31	49·19
	65	6·43	50·13
	75	6·54	50·99
	∞	7·00	54·58

$L = 0{\cdot}0836$

Selbst Schwefelwasserstoff wirkt, wie man sieht, beschleunigend. Der Winkelwert für die konstante Drehung des Laktosehydrats ist eingeklammert, weil 24 Stunden nach Beginn der Reaktion die Flüssigkeit sich getrübt hatte, wodurch die sichere Einstellung beeinträchtigt wurde, die Lösung des Laktoseanhydrids dagegen war nach dem gleichen Zeitintervall noch klar geblieben. Auch die Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit der Schwefelwasserstoff enthaltenden Flüssigkeiten kann, deren leichter Veränderlichkeit wegen, nur als approximativ betrachtet werden.

Tabelle 162.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 1·8800 g Phenol. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]^D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	11·12°	82·37°
	15	10·81	80·07
	25	10·20	75·56
	35	9·68	71·71
	45	9·26	68·60
	55	8·90	65·94
	65	8·63	63·93
	75	8·40	62·23
	85	8·21	60·81
	95	8·03	59·48
	105	7·88	58·37
	∞	7·03	52·08

$L = 0{\cdot}0209$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 1·8800 g Phenol.

$L = 0{\cdot}0068$

Tabelle 163.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 1·8800 g Phenol. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·24°	40·85°
	15	5·36	41·79

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	25	5·64°	43·97°
	35	5·89	45·92
	45	6·06	47·25
	55	6·21	48·42
	65	6·35	49·51
	75	6·43	50·13
	∞	6·99	54·50

$L = 0{\cdot}0267$

Auf die Multirotation des Laktosehydrats übt auch Phenol einen beschleunigenden Einfluss aus, während es sich der Minusrotation des Laktoseanhydrids gegenüber, wenigstens unter den hier eingehaltenen Bedingungen, vollständig indifferent verhält. Die wässrige Lösung des Phenols allein besitzt eine nur ganz minimale Leitfähigkeit. Das geringe Leitvermögen der Laktoselösungen erfährt durch die gleichzeitige Anwesenheit des Phenols eine noch weitere Verminderung.

Tabelle 164.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 2·7600 g Kakodylsäure. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	10	10·87°	80·54°
	15	10·54	78·01
	25	9·84	72·90
	35	9·27	68·68
	45	8·76	64·89
	55	8·36	61·93
	65	8·12	60·16
	75	7·89	58·45
	85	7·72	57·19
	95	7·58	56·15
	105	7·49	55·49
	∞	7·05	52·23

$L = 0{\cdot}1051$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·7600 g Kakodylsäure.

$L = 0{\cdot}0989$

Tabelle 165.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 2·7600 g Kakodylsäure. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	5·40°	42·10°
	15	5·59	43·58
	25	5·90	46·01

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	35	6·18°	48·17°
	45	6·37	49·66
	55	6·51	50·76
	65	6·62	51·62
	75	6·71	52·31
	∞	7·00	54·58

$L = 0{\cdot}1113$

Die stark sauer reagierende Kakodylsäure, welche sich scharf titrieren lässt und mit Basen kristallisierbare Salze bildet, leitet die Elektrizität nur in sehr geringem Masse, und müsste diese Verbindung daher aus letzterm Grunde als eine sehr schwache Säure betrachtet werden. Trotzdem bewirkt ihre Gegenwart in den Lösungen der beiden Laktosemodifikationen einen stärker beschleunigenden Einfluss auf die Geschwindigkeit der Drehungsveränderungen, als die nach ihrem Leitvermögen weit stärkere Ameisensäure. Dasselbe Verhalten der Kakodylsäure vermochte ich auch bei der Multirotation der Glykose zu beobachten[1]. Hier haben wir wieder ein Beispiel dafür, dass die Auffassung von der Reaktionsfähigkeit einer Verbindung nach dem grössern oder geringern Leitvermögen nicht immer zutreffend zu sein braucht.

Als Erklärung für das Verhalten der Kakodylsäure könnte indes nach den Messungen von J. v. Zawidsky[2]) angenommen werden, dass Kakodylsäure ausser Wasserstoffionen, zugleich auch Hydroxylionen abspaltet, das heisst, die Rolle eines amphoteren Elektrolyten spielt.

Es seien jetzt noch zwei Beispiele angeführt für das Verhalten optisch aktiver, chemisch indifferenter Körper auf den Rotationsverlauf der Laktoselösungen.

Tabelle 166.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 17·1000 g Saccharose. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$
25°		34·05°	66·37°

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 17·1000 g Saccharose.

t	w		berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
10	45·00° − 34·05°	= 10·95°	81·14°
15	44·71 „	10·66	78·98
25	44·16 „	10·09	74·71
35	43·68 „	9·63	71·34
45	43·26 „	9·21	68·23
55	42·89 „	8·84	64·60
65	42·57 „	8·52	63·11

[1]) Vergl. Diese Zeitschr. **22**, 449 (1887).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3325.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
25°	75	42·34° — 34·05° = 8·29°	61·42
	85	42·15 „ 8·10	60·01
	95	41·99 „ 7·94	58·82
	105	41·87 „ 7·82	57·93
	∞	41·03 „ 6·98	51·71

$L = 0{\cdot}0103$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 17·1000 g Saccharose.

$L = 0{\cdot}0056$

Tabelle 167.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 17·1000 g Saccharose. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	39·17° — 34·05° = 5·12°	39·92°
	15	39·32 „ 5·27	41·01
	25	39·64 „ 5·59	43·58
	35	39·83 „ 5·78	45·06
	45	40·00 „ 5·95	46·38
	55	40·15 „ 6·10	47·55
	65	40·28 „ 6·23	48·59
	75	40·38 „ 6·31	49·19
	∞	40·95 „ 6·90	53·79

$L = 0{\cdot}0165$

Tabelle 168.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 7·4252 g Raffinose. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	t	w	$[\alpha]_D$
25°		23·22°	104·24°

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·5000 g Laktosehydrat und 7·4252 g Raffinose.

t	w	berechnet für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
10	34·31° — 23·22° = 11·09°	82·13°
15	34·02 „ 10·80	80·00
25	33·36 „ 10·14	75·11°
35	32·83 „ 9·61	71·19
45	32·43 „ 9·21	68·23
55	32·11 „ 8·89	65·86
65	31·83 „ 8·61	63·78
75	31·57 „ 8·35	61·86
85	31·35 „ 8·13	60·23
95	31·19 „ 7·97	59·05
105	31·05 „ 7·73	57·27
∞	30·22 „ 7·00	51·86

$L = 0{\cdot}0354$

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 7·4252 g Raffinose.

$L = 0{\cdot}0297$

Tabelle 169.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 4·2750 g Laktoseanhydrid und 7·4252 g Raffinose. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	*t*	*w*			$[\alpha]_D$ berechnet für das Anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$
25°	10	28·46°	— 23·22°	= 5·24°	40·85°
	15	28·53	„	5·31	41·40
	25	28·82	„	5·60	43·66
	35	29·02	„	5·80	45·22
	45	29·21	„	5·99	46·70
	55	29·37	„	6·15	47·95
	65	29·52	„	6·30	49·11
	75	29·64	„	6·42	50·05
	∞	30·18	„	6·96	54·26

$L = 0{\cdot}0416$

Die Gegenwart von Saccharose und Raffinose äussert sich, wie man sieht, auf die Rotationsverminderung der Lösung des Laktosehydrats in einer geringen Beschleunigung des Vorgangs, während die Lösung des Anhydrids hinsichtlich der Drehungszunahme unter diesen Umständen keine wesentliche Beeinflussung zu erleiden scheint.

Saccharose, wie Raffinose bewirken bei beiden Modifikationen der Laktose eine Änderung der konstanten Rotation, welche durch Saccharose eine Verminderung um $^1/_{10}$ Grad erfährt.

Schliesslich mögen noch ein paar Bestimmungen erwähnt sein bei gleichzeitiger Anwesenheit von Laktosehydrat und Anhydrid. Hierbei wurde derart verfahren, dass zu der im 25 ccm-Kölbchen abgewogenen Menge des erstern das zweite in einem Verhältnis von $^1/_2$, 1 und 2 hinzugefügt und dann erst die Lösung vorgenommen wurde.

Tabelle 170.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·2500 g Laktosehydrat und 1·0688 g Laktoseanhydrid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	*t*	*w*
25°	10	7·00°
	20	6·54
	30	6·36
	40	6·16
	50	6·08
	60	5·91
	∞	5·30

Tabelle 171.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·2500 g Laktosehydrat und 2·1375 g Laktoseanhydrid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	*t*	*w*
25°	10	8·24°
	20	7·91
	30	7·81
	40	7·70
	50	7·57
	60	7·48
	∞	7·01

Tabelle 172.

In 100 ccm der Lösung (Wasser) 2·2500 g Laktosehydrat und 4·2750 g Laktoseanhydrid. Länge des Rohrs 3 dcm.

T	*t*	*w*
25°	10	10·74°
	20	10·67
	30	10·64
	40	10·61
	50	10·60
	∞	10·52

Aus diesen Daten ergibt sich, dass bei einem Verhältnis des Laktosehydrats zum Laktoseanhydrid wie 1 : 2 die Drehungsänderung des einen durch diejenige des andern nahezu paralysiert wird, indem schon zehn Minuten nach Beginn der Lösung fast die konstante Rotation zu beobachten ist.

Die von mir ausgeführten Bestimmungen des spezifischen Gewichts, der relativen innern Reibung und des Refraktionskoeffizienten gaben für die Lösungen beider Modifikationen der Laktose übereinstimmende Werte, und liessen sich auch keine Unterschiede wahrnehmen bei Wiederholung der Bestimmungen nach Verlauf von 24 Stunden, gegenüber den gleich nach der Auflösung vorgenommenen[1]).

Die Drehungsänderungen der Lösungen der Laktose, wie auch der andern multirotierenden Zuckerarten suchten mehrere Forscher darauf zurückzuführen, dass sie annahmen, diese Vorgänge seien durch die Bildung oder den Zerfall von Hydraten der Zucker bedingt[2]). Dem gegenüber steht die andere Anschauung, nach welcher das sich ändernde Rotationsvermögen auf einer sich in der Lösung allmählich vollziehen-

[1]) Vergl. auch Schmöger, Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1455.

[2]) Erdmann, Jahresber. 1855, 672; Béchamp, Jahresber. 1856, 639; Compt. rend. **42**, 640; E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2626; Jacobi, Lieb. Ann. **272**, 179; Tollens, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1799; Levy, Diese Zeitschr. **17**, 318 (1895); vergl. auch Hudson, Diese Zeitschr. **44**, 487 (1903).

den Umwandlung verschiedener Modifikationen der Zuckerarten beruhe. Zu Gunsten der letztern Annahme sprechen die Arbeiten von Tanret, welcher für einige Zuckerarten mehrere Formen mit verschiedener Drehung in kristallisiertem Zustande dargestellt hat[1]).

Da ich in meiner frühern Untersuchung dargelegt habe, dass die Multirotation der Glykose nicht auf einem in der Lösung derselben vorsichgehenden Übergang des Anhydrids in das Hydrat beruhen könne[2]), und da die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Daten zum grössten Teil für den Milchzucker analoge Verhältnisse wie bei der Glykose erkennen lassen, erscheint es mir zulässig, auch die Rotationserscheinungen der beiden Modifikationen der Laktose innerhalb der Molekeln derselben sich in der Lösung allmählich vollziehenden Konfigurationsänderungen zuzuschreiben.

Zum Schluss seien die Ergebnisse dieser Arbeit kurz rekapituliert. Die Geschwindigkeitsformel von Wilhelmy erweist sich für den Verlauf der Multirotation des Laktosehydrats, wie schon Urech[3]) gezeigt hat, für verschiedene Temperaturen gültig.

Der Vorgang der Drehungszunahme der Lösung des Laktoseanhydrids entspricht gleichfalls einer Reaktion ersten Grades.

Für die Lösungen beider Modifikationen des Milchzuckers lässt sich die Wilhelmysche Gleichung noch bei einer Temperatur von 0° anwenden.

Bei 0° ist die Geschwindigkeit der Drehungsveränderung weit geringer als bei 25°, und vermindert sich der Wert der Konstanten für das Hydrat annähernd auf ein Zehntel, für das Anhydrid auf ein Achtel der bei 25° erhaltenen Werte.

Entsprechend dem langsamern Verlauf der Vorgänge ergeben sich für beide Modifikationen des Milchzuckers auch andere Anfangswerte.

Durch den Zusatz von Methyl- und Äthylalkohol zu den wässrigen Lösungen der Laktose wird sowohl die Multi- als auch die Minusrotation verzögert, und zwar annähernd proportional der Menge des Alkohols. Auch die gesamte Abnahme, bezw. Zunahme der spezifischen Drehung erleidet hierbei Änderungen, desgleichen auch die Anfangs- und Endrotation.

---

[1]) Tanret, Compt. rend. **120**, 1060; Bull. Soc. Chim. (3) **13**, 625 und (3) **15**, 195, 202; vergl. auch Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 3081; E. v. Lippmann, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 203; Chemie der Zuckerarten 130, 990, 992.

[2]) Diese Zeitschr. **18**, 218 (1895); **22**, 462 (1897).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 2132.

Acetonhaltige wässrige Lösungen verhalten sich analog den alkoholischen wässrigen Lösungen.

Starke Säuren wirken beschleunigend in den Lösungen beider Modifikationen der Laktose. Bei 0° erfolgt die Beschleunigung in einer Reihenfolge, wie diese bei rein chemischen Vorgängen entsprechend den Affinitätskonstanten der Säuren sich ergeben hat.

Natriumhydroxyd und Ammoniak veranlassen in konzentrierterer Lösung beim Hydrat und Anhydrid der Laktose sogleich das Eintreten der konstanten Drehung und nach längerer Zeit eine weitergehende Verminderung derselben, in sehr verdünnter Lösung äussern sie einen beschleunigenden Einfluss. Der Zusatz von Alkohol steigert die Einwirkung von Natriumhydroxyd und Ammoniak.

Natriumkarbonat bewirkt in $^1/_{10}$-norm. Lösung eine momentane Herstellung der konstanten Drehung des Laktosehydrats. Denselben Einfluss hat auch Triammoniumphosphat von der gleichen Konzentration.

Natriumbikarbonat und Ammoniumbikarbonat wirken beschleunigend auf die Rotationsvorgänge, Kaliumcyanid auch noch in sehr starker Verdünnung, während letzteres in grösserer Konzentration nach längern Zeiträumen das konstante Drehvermögen vermindert.

Natriumbiborat gibt in konzentrierterer Lösung beim Hydrat wie beim Anhydrid gleich im Beginn eine höhere konstante Rotation, in sehr verdünnter Lösung zeigt es nur eine beschleunigende Wirkung.

Natriumwolframat verursacht ebenfalls noch bis zur starken Verdünnung eine Beschleunigung der Vorgänge.

Ammoniummolybdat beschleunigt und gibt höhere Endwerte.

Auch Harnstoff äussert eine beschleunigende Wirkung.

Neutralsalze vermögen ebenfalls eine Beschleunigung der Multi- und Minusrotation zu veranlassen. Natriumchlorid äussert keinen Einfluss.

Phosphorsäure und deren Ammoniumsalze wirken in folgender Reihe beschleunigend: Monoammoniumphosphat, Phosphorsäure, Diammoniumphosphat und Triammoniumphosphat.

Auch schwache Säuren verursachen eine Beschleunigung.

Gleich dem Rotationsrückgang der Glykose sind die Drehungsänderungen beider Modifikationen der Laktose empfindliche Messmittel für Hydroxylionen.

Das elektrische Leitvermögen lässt nur zum Teil Beziehungen zu den Rotationserscheinungen der Laktose erkennen.

Riga, Polytechnikum, August 1903.

Über das Stabilitätsgebiet des Wasserstoffsuperoxyds.

Von

W. Nernst.

Bekanntlich hat eine wässerige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd die Tendenz, in Wasser und Sauerstoff zu zerfallen; nach den Messungen und Betrachtungen von Luther, Haber, Bornemann[1]) wäre erst eine Lösung vom Normalgehalt ungefähr 10^{-10} stabil.

Nun ist Wasserstoffsuperoxyd eine endothermische Verbindung; mit wachsender Temperatur muss daher, nach den Prinzipien der chemischen Thermodynamik, die Gleichgewichtskonzentration dieser Substanz grösser werden. Obwohl die zur numerischen Berechnung erforderlichen Daten noch teils unsicher, teils unvollständig sind, ist vielleicht auch eine annähernde Abschätzung von Interesse und legt jedenfalls die Lücken dar, die durch experimentelle Arbeiten noch auszufüllen sind.

Die Affinität der Reaktion:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

wird bei 18° auf ungefähr 0·3 Volt geschätzt, wenn die Lösung von Wasserstoffsuperoxyd normal ist. Freilich ist diese Zahl, wie auch Bornemann betont, unsicher, und wir werden bald sehen, dass sie offenbar merklich grösser sein dürfte.

Damit Gleichgewicht zwischen Wasser und Sauerstoff von Atmosphärendruck besteht, muss die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds auf $10^{-\frac{0\cdot3}{0\cdot0288}} = 10^{-10\cdot4}$ sinken. Es beträgt dann in der damit im Gleichgewicht befindlichen Gasphase der Druck des Wasserdampfs 0·02, derjenige des Sauerstoffs 1·0 Atmosphären: der Druck des Wasserstoffsuperoxyds lässt sich aus Messungen über die Zusammensetzung des von einer Wasserstoffsuperoxydlösung abgegebenen Dampfes berechnen. Ich fand nämlich, dass das Destillat von sehr verdünntem Wasserstoffsuperoxyd etwa 20 mal verdünnter ist, als die Ausgangslösung, woraus sich der gesuchte Druck zu $\frac{10^{-10\cdot4}.0\cdot02}{55.20}$ berechnet (55 = Anzahl der

[1]) Vergl. darüber die Zusammenstellung von Bornemann, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **34**, 29 (1903).

Mole H_2O auf 1 Mol H_2O_2 in einer Normallösung). Für den Gasraum wird somit die Gleichgewichtskonstante, indem wir für die Drucke durch Division mit $22 \cdot 420 \frac{291}{273} = 23 \cdot 900$ auf Mole pro Liter reduzieren:

$$K_0 = \frac{[H_2O_2]^2}{[O_2][H_2O]^2} = \frac{10^{-20.8} . 23 \cdot 9}{55^2 \cdot 20^2} = 10^{-25 \cdot 5}.$$

Um das Gleichgewicht für andere Temperaturen zu berechnen, gebrauchen wir die Wärmetönung des Prozesses. Nach Forcrand[1]) beträgt dieselbe 44320, jedoch bezogen auf H_2O (fl.) und H_2O_2 (fl.); wir dürfen aber wohl annehmen, dass die molekularen Verdampfungswärmen beider Stoffe nicht sehr (z. B. nicht mehr als 2000 kal.) verschieden sind, in welchem Falle wir die obige Wärmetönung mit einer für eine Überschlagsrechnung hinreichenden Genauigkeit auch als für die Reaktion im gasförmigen System gültig ansehen dürfen.

Die Gleichung:
$$q = RT^2 \frac{d \ln K}{dT}$$

liefert, da sicherlich die Wärmekapazitäten der entstehenden und verschwindenden Molekülgattungen bis auf wenige Kal. gleich sind, und daher q sich selbst für ein grosses Temperaturintervall nur unwesentlich ändern wird, in integrierter Form:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{22300}{T} + \frac{22300}{291},$$

oder:
$$\log K = 7 \cdot 7 - \frac{9696}{T}.$$

Schon bei $T = 1260^0$ würde hiernach $\log K$ verschwinden und so $K = 1$ werden, d. h. es müsste bei dieser Temperatur neben Wasserdampf und Sauerstoff Wasserstoffsuperoxyd je in der Konzentration 1 beständig sein, und bei noch höhern Temperaturen (z. B. $T = 2000^0$) würde immer reineres H_2O_2 beständig werden.

Nun ist allerdings, wie ich zu meiner Überraschung konstatierte, die Zerfallgeschwindigkeit gasförmigen Wasserstoffsuperoxyds selbst bei 500—600° relativ gering, und dasselbe muss bekanntlich von der Bildungsgeschwindigkeit gelten. Dass aber bei Temperaturen von $T =$ 1800—2000° z. B. die Reaktionsgeschwindigkeit sehr gross wird, ist wohl nach allen Analogien (z. B. mit der Wasserbildung) zu erwarten.

Eine bedeutende Bildung von Wasserstoffsuperoxyd hätte sich bei diesen Temperaturen z. B. bei den bekannten Versuchen zur Bestim-

---

[1]) Compt. rend. **130,** 1620 (1900).

mung der spezifischen Wärme der Gase bei hohen Temperaturen von Mallard und Le Chatelier verraten müssen, wenn Knallgas mit einem Überschusse von Sauerstoff zur Explosion kam.

Unter den zur Rechnung benutzten Daten ist es wohl lediglich der Wert des Oxydationspotentials des Wasserstoffsuperoxyds, der eine für die obige Rechnung in Betracht kommende Unsicherheit enthalten kann. Nun ist es in der Tat wohl kaum zweifelhaft, dass das von Haber auf so ingeniöse Weise zu 0·3 Volt bestimmte Oxydationspotential des Wasserstoffsuperoxyds mehr eine untere Grenze als mit Sicherheit den wahren Wert geben kann; anderseits ist ebenso sicher auch das Reduktionspotential dieser Substanz, das zu 0·3 unter dem Potential des Sauerstoffs gefunden wurde, wegen der depolarisierenden Wirkung des freien Sauerstoffs nur eine untere Grenze. Es ist somit wohl nicht unwahrscheinlich, dass beide Werte, die ja nach der Theorie gleich sein müssen, zu klein ausgefallen sind. Eine weitere Stütze hierfür dürfte auch darin zu erblicken sein, dass die Wärmetönung des stromliefernden Prozesses nach der Thomsonschen Regel ungefähr 0·48 Volt, also einen ungewöhnlich stark abweichenden Wert geben würde.

In der Tat liefert die entsprechende Rechnung, mit 0·374 anstatt 0·3 Volt durchgeführt, Werte, die, soweit ich sehe, mit allen vorliegenden Erfahrungen gut stimmen.

Es wird dann:

$$K_0 = 10^{-30\cdot7} \text{ und } \log K = 2\cdot5 - \frac{9696}{T}.$$

In der folgenden Tabelle sind einige K-Werte für verschiedene Temperaturen berechnet; die Quadratwurzel aus K liefert die Anzahl Mole, die neben den Konzentrationen 1 (Mole pro Liter) von H_2O und O_2 koexistieren: in der letzten Kolumne sind die prozentischen Mengen von Wasserstoffsuperoxyd berechnet, die bei den betreffenden Temperaturen neben Wasserdampf und Sauerstoff, je bei einem Drucke von 0·1 Atmosphäre, koexistieren könnten.

Tabelle.

K	T	$^0/_0$ H_2O_2
10^{-1}	2784	0·66
10^{-2}	2154	0·24
10^{-4}	1493	0·028
10^{-6}	1140	0·0032
10^{-8}	923	0·00036

In der Wasserstoffflamme, deren Temperatur jedenfalls 2000° (in gewöhnlicher Zählung) erheblich übersteigt, müssen sich nach obigen

Zahlen bereits merkliche Mengen Wasserstoffsuperoxyd befinden; tatsächlich konnte M. Traube[1]) durch die sehr plötzliche Abhühlung, welche die auf Wasser gerichtete Flamme erfährt, bis zu 0·74°/₀ H_2O_2 nachweisen. Bei dem überaus raschen Temperaturabfall, den die Flammengase hier erleiden, scheint es nicht ausgeschlossen, dass obiger von Traube mit bemerkenswerter Regelmässigkeit gefundener Maximalwert der Gleichgewichtskonzentration nahe kommt.

Eine mit Titansäure deutlich nachweisbare Menge von Wasserstoffsuperoxyd erhält man auch, wie ich in vielen Versuchen konstatierte, wenn man Funken eines kräftigen Induktoriums unter Wasser schlagen lässt. Hier wird offenbar das Wasser so hoch erhitzt, dass der durch Dissociation frei gewordene Sauerstoff mit dem Wasser reagiert.

Bei ungefähr $T = 2200^0$ ergab eine Molekulargewichtsbestimmung[2]) des Wassers nach V. Meyer mit Luft als Sperrflüssigkeit die zu erwartenden Werte; eine erhebliche Bildung von H_2O_2 aus Wasser und Luftsauerstoff hatte also im Einklang mit obigen Zahlen nicht stattgefunden.

Versuche, bei denen ein äquivalentes Gemenge von Sauerstoff und Wasserdampf durch ein mit einem Gebläse auf ungefähr 1000° erhitztes Quarzrohr geleitet wurde, verliefen resultatlos; ebenso wenig konnte ich mittels Titansäure H_2O_2 nachweisen, als ein derartiges Gemenge an einem in einem Quarzrohr axial aufgestellten elektrolytischen Glühkörper vorüberstrich. Wahrscheinlich war bei diesen und einer Reihe ähnlicher Versuche die Bedingung hinreichend hoher Temperatur bei äusserst rascher Abkühlung nicht hinreichend erfüllt. Wohl aber zeigte Wasser, das in Luft oder in Sauerstoff in einem dünnen Strahle gegen einen selbst nur mässig (T ungefähr 2100°) erhitzten elektrolytischen Glühkörper gespritzt wurde, deutliche Gelbfärbung mit Titansäure.

Als ein Luftstrom, der eine mässig erwärmte H_2O_2-Lösung passierte, durch eine schwachrot glühende Platinkapillare geleitet wurde, zeigte das durch Eiskühlung kondensierte Wasser deutliche Titanreaktion, die erst verschwand, wenn die Erhitzung des Platinrohrs bis zur starken Rotglut gesteigert wurde; in der Tat liefert obige Tabelle bei 600—700° (in gewöhnlicher Zählung) nur äusserst minimale Gleichgewichtskonzentrationen, die sich an der Grenze der Nachweisbarkeit befinden.

Übrigens möchte ich nochmals ausdrücklich betonen, dass die Zahlenangaben der obigen Tabelle wegen der Unsicherheit einiger Rechnungsdaten nur mit Vorsicht anzuwenden sind und zur Zeit nur einen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 1894 (1885); vergl. auch Bodländer, Langsame Verbrennung, Seite 399.

[2]) W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie **32**, 626 (1903).

ungefähren Überblick über ein bisher wohl noch ziemlich dunkles Gebiet geben können.

Zum Schlusse sei darauf hingewiesen, dass die hier dargelegten Betrachtungen und Rechnungen mit der bekannten Auffassung von M. Traube, wonach Wasser nicht direkt von Sauerstoff oxydiert werden kann, wonach also selbst Sauerstoff von so hohem Potentiale, wie es Ozon ist, auch bei Gegenwart von Wasser in gewöhnlichen Sauerstoff übergeht, ohne die Zwischenstufe von Wasserstoffsuperoxyd zu passieren, für niedere Temperaturen in keinem Widerspruch stehen; die ganz unerwartet geringe Zerfallgeschwindigkeit von gasförmigem H_2O_2 selbst bei starker Temperatursteigerung ist ja im Gegenteil ein neuer Beweis für die ungewöhnliche Trägheit der Reaktion:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2.$$

Anders bei hohen Temperaturen; hier findet die Bildung von H_2O_2 selbst bei der momentanen Erhitzung durch den elektrischen Funken statt, und wir dürfen wohl auch annehmen, dass bei der hohen Temperatur der Wasserstoffflamme das Gleichgewicht zwischen H_2O_2, H_2O, O_2, H_2 mit praktisch unendlicher Geschwindigkeit sich einstellt. Dann wird die Annahme Traubes, dass Wasserstoff zunächst zu H_2O_2 verbrennt, gegenstandslos; allgemein wird man sagen dürfen, dass reaktionskinetische Betrachtungen, wie sie gerade Traube und neuerdings Bornemann für das Verhalten von H_2O_2 bei niedern Temperaturen so erfolgreich angestellt haben, bei hinreichend hohen Temperaturen, und daher praktisch unendlichen Reaktionsgeschwindigkeiten entbehrlich werden, weil dann eben das betreffende chemische System in jedem Augenblicke im Gleichgewichte sich befindet.

Göttingen, Institut für physik. Chemie, November 1903.

Heterogene katalytische Reaktionen. I.
Die Knallgaskatalyse durch Platin.

Von

Max Bodenstein.

(Mit 5 Figuren im Text.)

Im 29. Bande dieser Zeitschrift[1]) habe ich eine grössere Anzahl von Versuchen mitgeteilt, die zur Messung des allmählichen Verlaufs der Vereinigung von Knallgas in erhitzten Porzellanröhren angestellt waren. Das Ergebnis derselben war gewesen, dass sich Wasserstoff und Sauerstoff unter diesen Verhältnissen nach einer Gleichung der dritten Ordnung vereinigen, dass also das allmähliche Fortschreiten der Reaktion auszudrücken ist durch die Gleichung[2]):

$$\frac{dx}{dt} = K . C_{H_2}^2 . C_{O_2}.$$

Weiter hatte sich aber beim Vergleich verschieden geformter Porzellanrohre herausgestellt, dass die Geschwindigkeitskonstante K nach der Form der Rohre sich ändert, und zwar dass sie proportional ist dem Verhältnis der Oberfläche der Porzellanwände zu dem Volumen des betreffenden Gefässes, ein Umstand, aus dem gefolgert werden musste, dass die Reaktion praktisch ausschliesslich an der Gefässwand sich vollzieht, dass mithin das Porzellan stark katalytisch auf die Vereinigung der beiden Gase einwirkt.

Ich habe dann im Anschluss an jene Versuche eine ziemlich ausgedehnte Reihe von Messungen angestellt, um über das Reaktionsgesetz bei Anwendung chemisch besser definierter Katalysatoren, speziell von Metallen, Aufschluss zu erhalten. Diese Beobachtungen sind schon im

---

[1]) Gasreaktionen in der chemischen Kinetik. V. Diese Zeitschr. **29**, 665 (1889).

[2]) Dabei ist allerdings der Umstand vernachlässigt worden, dass die Reaktion unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht bei konstantem Volumen sich abspielt. Auf diesen Fehler hat Wegscheider (Diese Zeitschr. **35**, 581. 1900) aufmerksam gemacht, ohne dass allerdings, wie auch er findet, dadurch an den Ergebnissen jener Versuche irgend etwas Erhebliches geändert würde.

Herbst 1899 begonnen worden, im Heidelberger Universitätslaboratorium, und ich bin im Leipziger physikalisch-chemischen Institut zu wiederholten Malen auf dieselben zurückgekommen, ohne dass ich leider sie jetzt als abgeschlossen bezeichnen könnte. Da indessen das, was ich bisher festgestellt habe, immerhin einige leidlich abgerundete Resultate aufweist, und da anderseits auch aus andern in den letzten Jahren erschienenen Arbeiten[1]) ein auf vielen Seiten vorhandenes Interesse für ähnliche Fragen zu erkennen ist, so erlaube ich mir, im folgenden meine bisherigen Versuchsergebnisse den Fachgenossen vorzulegen.

Die Metalle, welche ich bisher untersucht habe, sind Kupfer, Silber und Platin. Die Untersuchungsmethode war teilweise eine völlige Kopie der früher benutzten: Knallgas wurde in mehrern hintereinandergeschalteten Voltametern erzeugt, das aus dem einen austretende wurde direkt gemessen, das aus den andern passierte die erhitzten Rohre, in diesem Falle Glasrohre, die Blechstücke von Kupfer oder Silber enthielten, und gelangte erst danach zur Messung; entwickelt wurde natürlich in den verschiedenen Voltametern die gleiche Quantität Knallgas, was aus den Erhitzungsgefässen zu wenig austrat, war zu Wasser vereinigt worden. Die Erhitzungszeit wurde durch verschiedene Geschwindigkeit des Gasstromes variiert und der einzige Unterschied gegen die frühere Versuchsanordnung war der, dass infolge der stark katalytischen Eigenschaften der Metalle bei erheblich niedrigern Temperaturen im Paraffinthermostaten gearbeitet werden konnte.

Für Silber wurde ausserdem und für Platin ausschliesslich eine erheblich bequemere Versuchsanordnung benutzt, ähnlich der, mit welcher van't Hoff[2]) vor längerer Zeit die Vereinigung des Knallgases in Glasgefässen zu messen versuchte, und fast völlig übereinstimmend mit der, welche Mittasch[3]) inzwischen bei seiner Untersuchung über die Dynamik des Nickelkohlenoxyds verwendet hat: aus der Druckabnahme bei konstantem Volumen wurde auf das allmähliche Fortschreiten der Reaktion geschlossen. Bei Silber, das in der Gegend von etwa 200° mit passender Geschwindigkeit katalysierte, musste dabei der ganze Apparat über 100° warm gehalten werden, um ein Herausdestillieren des Wassers hintanzuhalten; bei Platin, das schon bei Zimmertemperatur sehr wirksam ist, war das unnötig — freilich nicht ohne dass hierdurch

[1]) Vergl. die Diskussion über heterogene Reaktionen in der Sektion X des Internationalen Kongresses für angewandte Chemie zu Berlin in: Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 742 (1903).

[2]) van 't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik, Seite 43.

[3]) Diese Zeitschr. **40**, 1 (1902).

neue Schwierigkeiten auftraten, die im folgenden zu erörtern sein werden.

Die Versuche am Kupfer und am Silber sind nun nicht viel über das Stadium der ersten Orientierung hinaus gediehen, von ihrem noch ziemlich unsichern Ergebnis möchte ich nur andeuten, dass die Reaktion an beiden erheblich anders erfolgt, als am Porzellan: am Silber anscheinend nach einer Gleichung der ersten Ordnung, wenn auch mit gewissen unverkennbaren Abweichungen, am Kupfer nach einer, die wahrscheinlich ein noch stärkeres Zurückbleiben der Geschwindigkeit mit dem Fortschritt der Reaktion aufweist, als eine solche der dritten Ordnung.

Aber diese Beobachtungen, besonders die am Kupfer, bedürfen noch sehr der Bestätigung; und ich muss mich deswegen darauf beschränken, die Ergebnisse meiner am Platin angestellten Messungen mitzuteilen. Die hier benutzte Methode war, wie erwähnt, eine manometrische und die verwendete Versuchsanordnung eine sehr einfache: Knallgas wurde in einem der früher benutzten Voltameter aus Kalilauge erzeugt und zwar in dauernd ununterbrochenem Strome, wobei der jeweils nicht benutzte Überschuss in einem sehr einfachen und zweckmässigen Gasometer[1]) sich sammelte und nach Füllung desselben durch das Sperrwasser entwich. Dem so erhaltenen „normalen" Knallgas konnte aus einer zweiten Zelle mit getrennter Entwicklung der beiden Gase nach Belieben ein Überschuss des einen oder des andern beigegeben werden. Aus dem Gasometer konnte das im Thermostaten hängende Reaktionsgefäss — dessen Formen ich weiter unten beschreiben will — durch zwei- bis dreimaliges Evakuieren mit der Wasserluftpumpe leicht gefüllt werden; ein auf der andern Seite an das Gefäss angeschlossenes Manometer gestattete, bei konstantem Volumen die durch die Wasserbildung hervorgerufene Druckabnahme zu messen, welche ihrerseits ein direktes Mass für die Reaktionsgeschwindigkeit bildet, aber auch natürlich als Kontrolle für die Reinheit des Knallgases dienen kann. Bei reinem Knallgas muss der Druck schliesslich auf die Tension des Wasserdampfs bei der fraglichen Temperatur zurückgehen. Das war bei „normalem" Knallgas tatsächlich stets bis auf plus minus einige Zehntel Millimeter der Fall — so exakt als die Monometerablesung selbst war. Aus diesem Grunde konnte anderseits bei einem mit Sauerstoff- oder Wasserstoffüberschuss versetztem Knallgas die Bestimmung des restierenden Druckes an die Stelle einer eudiometrischen Analyse treten.

[1]) Seine Form beschreibt Ernst, Diese Zeitschr. **37**, 472 (1901).

Es versteht sich von selbst, dass alle Glasteile des Apparats zusammengeschmolzen waren, und dass zwischen Gasometer und Reaktionsgefäss ein Röhrchen mit Scheibchen von Messingdrahtnetz, als Explosionsschutz, und mit Watte zur Filtration des Gases eingefügt war.

Die verwendeten Formen des Reaktionsgefässes sind in den Fig. 1—4 dargestellt. Bei den ersten Versuchen bestand es ganz aus Platin: ein Luftthermometer, welches früher von V. Meyer, Riddle und Lamb[1]) zur Schmelzpunktsbestimmung bei anorganischen Salzen verwendet worden war. Es besteht aus einer Hohlkugel von 37 mm Durchmesser mit je 300 mm langen Zu- und Ableitröhren von kapillarem

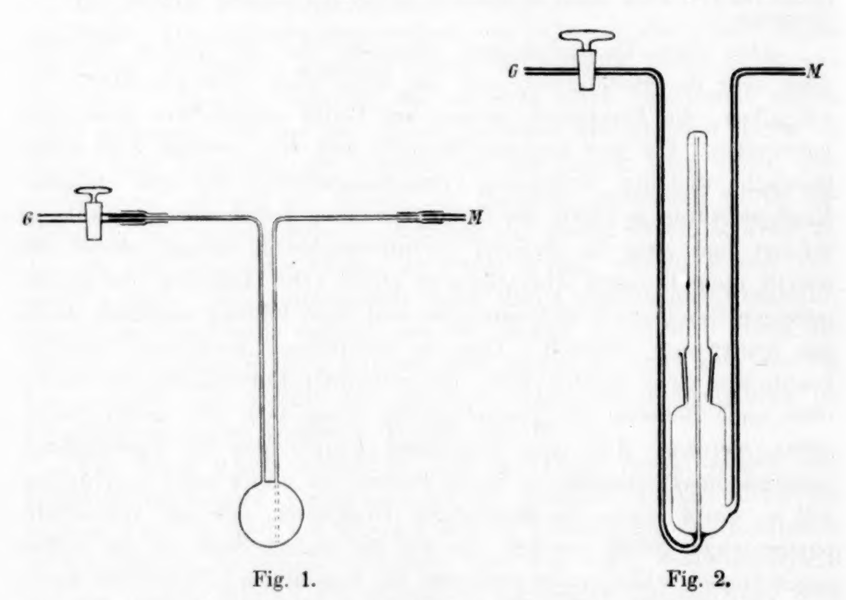


Fig. 1. Fig. 2.

Querschnitt. Dieses Gefäss wurde mit Gummischläuchen an den Gasometer und das Manometer angefügt, konnte nur schwierig — wegen der engen Kapillaren — gereinigt und ausgewaschen werden und hatte, den schädlichen Räumen der Leitungen und des Manometers gegenüber, nur ein recht geringes Volumen. Ausserdem bestand es naturgemäss aus einem Platin von der gewöhnlichen Reinheit — und für meine Zwecke war jedenfalls ein Versuch mit möglichst reinem Platin wünschenswert. Aus solchem Material stellte mir die Firma Heräus das im Apparat 2 verwendete Rohr her, ein „Reagensrohr" von 100 mm Länge und 12 mm innerm Durchmesser, ziemlich kräftig in der Wand,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 3129 (1894).

das sich mit Einschmelzglas ohne irgend erhebliche Schwierigkeiten an ein gleich weites Glasrohr anschmelzen und durch einen an diesem befindlichen Schliff leicht an die Glasteile des Apparats anfügen liess. Das Gefäss liess sich bequem reinigen, zeigte aber nun einen andern Nachteil: bei Verwendung von Knallgas mit Sauerstoff- oder Wasserstoffüberschuss verarmte das im Rohr befindliche Gemenge an normalem Knallgas, da die Diffusion aus dem Glaskörper in das enge Rohr nicht prompt genug stattfand. Da nun anderseits zwischen den verschieden

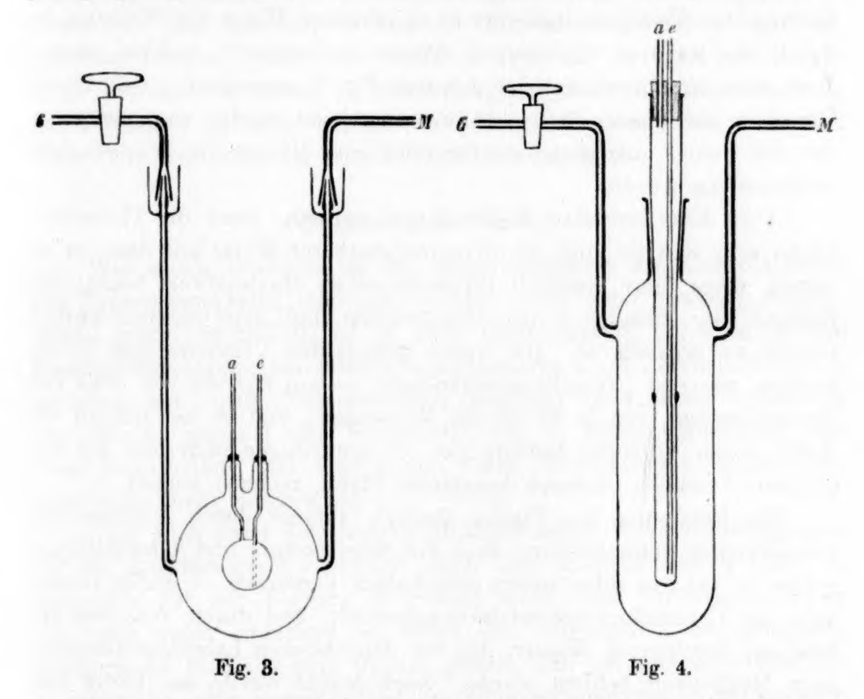


Fig. 3. Fig. 4.

reinen Platinsorten kein Unterschied in der Wirkung sich zeigte, so kehrte ich zu dem Luftthermometer zurück, indem dasselbe in der aus Fig. 3 ersichtlichen Weise in eine etwa $^1/_3$ l fassende Glaskugel eingeschmolzen wurde. Es katalysierte nun mit seiner Aussenfläche, während durch den Innenraum Thermostatenwasser floss, dessen Temperatur unmittelbar vor der Eintrittstelle *e* und nach der Austrittstelle *a* gemessen wurde. Mit diesem Apparat habe ich die meisten Messungen gemacht; doch hat schliesslich auch das Rohr in der ohne weiteres verständlichen Anordnung, Fig. 4, nochmals Verwendung gefunden, als es sich darum handelte, zwischen den einzelnen Versuchen das Platin durch Baden in verschiedenen Lösungen zu „vergiften" und von der

„Vergiftung“ wieder zu befreien, was bei dem leicht herauszunehmenden Rohr in Fig. 4 natürlich viel leichter auszuführen war als mit dem Apparat der Fig. 3.

Das Arbeiten mit diesen Apparaten ist ein sehr elegantes, und die manometrische Messmethode gestattet, in relativ kurzer Zeit eine ausserordentliche Menge von Versuchszahlen anzuhäufen. Dazu kommt, dass selbst das massive Platin schon bei Zimmertemperatur ganz ausserordentlich schnell das Knallgas katalysiert: Faraday hat bei der Erfindung des Knallgasvoltameters in unliebsamer Weise die Wirkung des durch die Katalyse erglühenden Platins beobachtet[1]), und bei meinen Versuchen ist mir einmal der Apparat, Fig. 3, explodiert, als durch ein Versehen das Wasser in *a* statt in *e* eingeleitet worden war, und dann, um den Fehler auszugleichen, für etwa eine Minute die Wasserzufuhr unterbrochen wurde.

Aber diese intensive Wirkung tritt nur ein, wenn die Platinoberfläche sehr rein ist, und ist in reproduzierbarer Weise nur dann zu erhalten, wenn diese Reinheit ihrerseits einen Maximalwert besitzt, ein Zustand, der ziemlich schwer herzustellen und ganz ausserordentlich schwer zu erhalten ist. Die unten mitgeteilten Versuche sind — abgesehen von den „Vergiftungsversuchen“ — ein Extrakt von etwa 200 Versuchsreihen (von je 20 bis 60 Messungen), und es hat nahezu der Hälfte dieser Versuche bedurft, ehe ich mit einiger Sicherheit auf ein, mehrere Versuche hindurch konstantes Platin, rechnen konnte.

Die Reinigung des Platins geschah anfangs durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure, auch mit Salpetersäure und Schwefelsäure, später — bei fast allen unten mitgeteilten Versuchen — durch Behandeln mit Chromsäure-Schwefelsäuremischung, und durch Waschen mit frischem destillierten Wasser, das vor den üblichen Laboratoriumsgasen nach Möglichkeit behütet wurde. Noch feucht wurde das Platin eingesetzt, und dann mit dem ebenfalls nicht oder nur flüchtig mit Chlorcalcium getrocknetem Gase in Berührung gebracht. Auf diese Weise wurde — nach Überwindung der ersten Schwierigkeiten — fast stets ein reproduzierbares Resultat erhalten.

Um die Wirksamkeit des Platins nun konstant zu erhalten, wurden natürlich auch alle übrigen Teile des Apparats mit peinlichster Sauberkeit behandelt. Die grossen Schliffe der Fig. 2 und 4, ja sogar einer von 5 cm Durchmesser, mittels dessen zuerst die Platinkugel bei Fig. 3 eingesetzt werden konnte, waren so sorgfältig geschliffen, dass

---

[1]) **Faraday, Researches VI, Ostwalds Klassiker 87, 1—35.**

sie, feucht eingesetzt, völlig gasdicht schlossen und deswegen nie gefettet zu werden brauchten. Aber der Dampf vom Quecksilber des Manometers konnte naturgemäss nicht ferngehalten werden, und anderseits liess sich der Hahn am Gasometer nicht ohne Fett dichten. Ich habe natürlich versucht, glasige zerflossene Phosphorsäure als Schmiermittel zu verwenden: aber sie wird in den feuchten Gasen zu schnell dünnflüssig und schliesst dann nicht mehr. Infolgedessen nahm die Wirksamkeit des Platins stets dauernd ab[1]), allerdings bei gut geführten Versuchen sehr langsam, so dass die Ergebnisse derselben wohl vergleichbar bleiben. Dass aber natürlich hier und da auch sehr erhebliche Störungen auftreten, die jeden Vergleich unmöglich machten, kann nicht Wunder nehmen, war aber in jedem Falle leicht erkennbar und führte zur Kassation der betreffenden Messungen.

Orientierende Versuche.

Wie schon erwähnt, ist die Geschwindigkeit der Katalyse schon bei Zimmertemperatur eine sehr grosse — ja unter gewissen Bedingungen (vergl. Seite 760) ist es nicht mehr möglich, bei etwa 20° die Knallgasvereinigung bei etwa Atmosphärendruck am Platin isotherm zu gestalten, auf 1 qcm Platinoberfläche verbrennt unter diesen Umständen pro Minute gegen 1 ccm Wasserstoff von $^2/_3$ Atmosphärendruck, mit einer Entwicklung von über 1 cal., deren hinreichend schnelle Ableitung nicht mehr möglich ist.

Aber auch unter den gewöhnlich angewandten Versuchsbedingungen ist die Reaktionsgeschwindigkeit noch eine ausserordentlich hohe, so dass über 50° der Vorgang überhaupt nicht mehr isotherm zu leiten ist; nach unten anderseits ist durch den Gefrierpunkt des gebildeten Wassers der Reaktion eine Grenze gesetzt, und ich habe deswegen nur in einem bei sehr engem Gebiet bei Zimmertemperatur — die genauen Temperaturen sind bei den einzelnen Versuchsreihen angegeben — Messungen ausführen können.

Was nun die Resultate derselben anlangt, so trat zunächst unverkennbar hervor, dass die Reaktion bei normalem Knallgas vom Anfang bis zum Ende beobachtet, annähernd einer Gleichung der ersten Ordnung folgt, allerdings nur ziemlich ungenau, insofern mit dem Fortschreiten des Vorganges die „Konstanten" ein wenig, aber unverkenn-

---

[1]) Bei Versuchen mit Sauerstoffüberschuss blieb die Wirksamkeit des Platins einmal mehrere Tage lang konstant Es scheint, als ob das Fett vom Hahn, das in diesem Falle oxydiert wird, das hauptsächlich störende Agens ist.

bar, steigen. Als Beispiele will ich die zwei ersten Versuche anführen, die ich anstellte:

Tabelle 1.

Apparat 1, $t = 0^{\circ}$.

Versuch 1.

t	0	2	3	5	7	10′
$p_{2H_2+O_2}$	726	665	634	577	525	455
„k“	—	0·0191	0·0196	0·0199	0·0201	0·0203
t	12	15	18	22	28	34′
$p_{2H_2+O_2}$	411	353	300	242	173	122
„k“	0·0206	0·0209	0·0213	0·0217	0·0222	0·0227

Versuch 2.

t	0	2	4	6	12	14	18	24	32	36′
$p_{2H_2+O_2}$	709	646	590	535	401	361	292	210	131	102
„k“	—	0·0204	0·0199	0·0204	0·0206	0·0209	0·0214	0·0220	0·0229	0·0234

t ist dabei in Minuten ausgedrückt, und $p_{2H_2+O_2}$, der Gesamtdruck nach Abzug der Wasserdampftension in Millimetern Quecksilber. Dies ist natürlich nur ein relatives Mass und müsste, um ein absolutes zu geben, mit dem Volumen des Gefässes unter Beachtung der Temperatur multipliziert werden. Das würde aber nur beim Vergleich verschiedener Gefässe und verschiedener Temperaturen in Betracht kommen und ist zur Berechnung der einzelnen Versuchsreihen unnötig; innerhalb der letztern ist vielmehr:

$$k = \frac{1}{t}\cdot\log\frac{a}{a-x} = \frac{1}{t}\cdot\log\frac{p_0-p_\infty}{(p_0-p_\infty)-(p_t-p_\infty)} = \frac{1}{t}\cdot\log\frac{p_0-p_\infty}{p_0-p_t}.$$

Nun ist in obigem Beispiel das Platin in seiner Wirksamkeit ungeändert: Versuch 2 beginnt fast genau wie Versuch 1: also das sehr deutlich erkennbare Ansteigen der K-Werte ist nicht auf eine Verbesserung des Platins zurückzuführen, sondern liegt im Wesen der Reaktion.

Aber man kann aus dieser Übereinstimmung der zwei einander folgenden Versuche noch einen zweiten Schluss ziehen: Durch den ersten Versuch ist ein nicht sehr grosses, aber immerhin merkliches Quantum Wasser gebildet worden; da der zweite Versuch dem ersten gleich verläuft, so ist anzunehmen, dass das gebildete Wasser den Vorgang nicht beeinflusst, ein Schluss, der durchaus bindend erscheint, zumal das gebildete Wasser sich direkt auf dem Platin sammelt und Gelegenheit hätte, eine etwaige hemmende Wirkung zu entfalten.

Aber trotz des weitgehenden Parallelismus beider Versuche ist der Schluss falsch, ein Umstand, auf den ich allerdings erst viel später geführt wurde, und auf den ich auch hier erst weiter unten zurückkommen will.

Das Gesetz der ersten Ordnung, das den Vorgang bei Verwendung „normalen“ Knallgases beherrscht, stellte mit ähnlicher Annäherung auch diejenigen Versuche dar, die ich zunächst mit variierten Verhältnissen von Wasserstoff und Sauerstoff anstellte. So erhielt ich ebenfalls im Apparat I folgende Zahlen:

Tabelle 2.

Versuch 12, annähernd $2H_2 + 2O_2$. 0°.

t	0	2	4	6	8	10	14	18	20	∞
p	801·0	679·8	582·2	510·0	450·0	400·0	319·0	277·1	265·5	210·0
„k“	—	0·0499	0·0499	0·0491	0·0489	0·0493	0·0532	0·0525	0·0514	—

Versuch 13, annähernd $8H_2 + O_2$. 0°.

t	0	2	4	6	8	10	14	20	25	∞
p	801·0	746·0	699·2	664·2	636·2	613·1	580·0	549·0	535·0	511·0
„k“	—	0·0457	0·0469	0·0462	0·0456	0·0453	0·0445	0·0441	0·0432	—

Versuch 14, wieder annähernd $2H_2 + 2O_2$. 0°.

t	0	2	4	6	8	10	15	20	25	∞
p	801·0	669·6	570·0	496·5	440·0	394·0	318·0	276·0	253·0	210·0
„k“	—	0·0546	0·0538	0·0524	0·0512	0·0507	0·0492	0·0476	0·0456	—

Die Art der Berechnung dieser letzten Versuche ist natürlich etwas abweichend von der gewöhnlichen, denn eine Reaktion von zwei Stoffen, die nach der ersten Ordnung („monomolekular“) vor sich geht, ist immerhin ungewöhnlich. Ich habe so gerechnet, als ob der im Überschuss vorhandene Stoff nur als Verdünnungsmittel wirkt, habe also nur die Konzentration des — sit venia verbo — im Unterschuss vorhandenen Stoffes und ihre Änderungen betrachtet. Natürlich habe ich auch andere Ansätze versucht, aber sie führen zu keiner brauchbaren Darstellung der Beobachtungen.

Es liegt nun der Wunsch sehr nahe, sich durch eine Theorie des Vorganges von diesen eigentümlichen Ergebnissen Rechenschaft zu geben. Eine solche ist nicht schwer zu finden, wenn man bedenkt, dass die Gase, um am Platin zu reagieren, zunächst aus dem Gasraum an die Platinoberfläche in die Phase hoher Reaktionsgeschwindigkeit gelangen müssen, mögen sie nun dort gelöst oder adsorbiert werden, oder mag eine chemische Verbindung eines derselben oder beider mit dem Platin sich bilden. Diesen ersten Vorgang, den wir, ohne irgend welche spezielle Vorstellung damit zu verbinden, den Lösungsvorgang nennen wollen, folgt dem als zweiter der der Verbrennung, der chemischen Vereinigung der beiden zu Wasser.

Wir haben also zwei aufeinanderfolgende Vorgänge, ein Analogon

in mancher Hinsicht zu den „Reaktionen mit Folgewirkung"[1]), und es wird von der relativen Geschwindigkeit der beiden abhängen, welche Form der Gesamtverlauf des Umsatzes aufweisen wird. Zu dem im vorliegenden Falle beobachteten Resultat führt die sehr einfache Annahme, dass die Geschwindigkeit des zweiten Vorgangs — die Verbrennung der Gase im Platin — sehr gross ist gegenüber dem der Auflösung. Denn würden in der Reaktionsphase die gelösten Gase unmittelbar nach ihrem Eindringen vernichtet, und ihre Konzentration würde dort dauernd auf dem Wert Null gehalten.

Nun ist a priori anzunehmen — und durch die Messungen von Bohr[2]) experimentell nachgewiesen —, dass der Übertritt eines Gases aus einem Gasraum in eine Flüssigkeit bei konstanter Temperatur und Oberfläche der letztern und bei einer durch Rühren innerhalb der ganzen Flüssigkeitsmasse gleichmässig gemachten Konzentration des gelösten Gases erfolgt nach einer Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k \,.\, C_{Gas} - k_1 \, C_{Fl} = k \,.\left(C_{Gas} - \frac{1}{\alpha} C_{Fl}\right).$$

Hierin ist C_{Gas} und C_{Fl} die Konzentration des Gases im Gasraum, bzw. in der Flüssigkeit, k und k_1 die Geschwindigkeitskonstanten der „Invasion" und „Evasion" nach Bohrs Bezeichnungsweise, während denn $\alpha = \frac{k}{k_1}$ natürlich den Bunsenschen Absorptionskoeffizienten darstellt.

Ist nun infolge der mit unendlich grosser Geschwindigkeit in der zweiten Phase eintretenden Vereinigung der beiden Gase ihre Konzentration in dieser (C_{Fl}) dauernd gleich Null, so erhalten wir für die Auflösungsgeschwindigkeit:

$$\frac{dx}{dt} = k \,.\, C_{Gas} \quad \text{oder} \quad -\frac{dp}{dt} = kp,$$

wenn p den Druck des Gases bedeutet.

Das würde also für „normales" Knallgas eine Gleichung der ersten Ordnung ergeben, unter der Voraussetzung, dass sich beide Gase gleich schnell lösten. Aber auch ohne diese ja nicht eben wahrscheinliche Voraussetzung kommt man zum gleichen Resultat. Das ergibt sich am einfachsten bei der Betrachtung des Gasgemisches mit einem Überschuss etwa an Wasserstoff: auch hier würden beide Gase sich zunächst lösen, aber da die Konzentration des Wasserstoffs grösser ist als

[1]) **Ostwald, Lehrbuch 2², 277.**

[2]) **Wied. Ann. 68, 500 (1899); Drude, Ann. 1, 244 (1900).**

die des Sauerstoffs, so reicht der von letzterm gelöste Anteil nicht aus, um den gelösten Wasserstoff zu verbrennen. Dadurch entsteht in der Reaktionsphase eine endliche und bald sogar eine dem Verteilungsgleichgewicht entsprechende Konzentration dss Wasserstoffs, es kann sich also jetzt von ihm nur so viel auflösen, als durch den gleichzeitig aufgelösten Sauerstoff verbrannt wird, d. h. die Auflösung des Sauerstoffs ist für die Auflösung beider Gase massgebend:

$$-\frac{dp_{O_2}}{dt} = kp_{O_2}, \quad -\frac{dp_{2H_2}}{dt} = kp_{O_2}.$$

Das führt also zu der ebenfalls beobachteten Tatsache, dass für Gase mit Überschüssen derjenige Anteil massgebend ist, der im „Unterschuss" vorhanden ist —, und das macht auch gleichzeitig die oben eingeführte Voraussetzung gleicher Lösungsgeschwindigkeit für beide Gase überflüssig. Denn wenn sich Wasserstoff schneller löst, so ist er eben in der Reaktionsphase in endlicher Konzentration vorhanden, da er nicht prompt genug verbrannt wird, und das „normale" Knallgas verhält sich wie eins mit Wasserstoffüberschuss — also es wird ebenfalls nach einer Gleichung der ersten Ordnung verbraucht.

Sind daher die gemachten Annahmen stichhaltig, so muss ein Gas mit Sauerstoffüberschuss verbraucht werden nach:

$$-\frac{dp}{dt} = k_{H_2} \cdot p_{2H_2},$$

eins mit Wasserstoffüberschuss nach:

$$-\frac{dp}{dt} = k_{O_2} \cdot p_{O_2}$$

und ein „normales" Knallgas nach:

$$I - \frac{dp}{dt} = k_{O_2} . p_{O_2} \quad \text{oder} \quad II - \frac{dp}{dt} = k_{H_2} . p_{2H_2}.$$

Von diesen beiden letzten Gleichungen würde natürlich jede einen einzelnen Versuch mit normalem Knallgas gleich gut darstellen, da ja p_{O_2} dauernd $= p_{2H_2}$ ist. Welche die wirklich massgebende ist, liesse sich durch den Vergleich mit den andern beiden Versuchsreihen entscheiden; da man wohl sicher dem Wasserstoff eine grössere Lösungsgeschwindigkeit zuschreiben kann als dem Sauerstoff, so ist Formel I a priori wahrscheinlicher und ist auch, wie aus den weitern Versuchen sich ergab, die richtigere von den beiden.

Diese Überlegungen verlangen also, dass der Vorgang der Gleichung der ersten Ordnung folgt: ein Blick auf die obigen Tabellen zeigt, dass das tatsächlich sehr angenähert der Fall ist: die Versuche mit Gasüber-

schüssen zeigen fast völlige Konstanz oder ein leichtes Fallen von „k“, welch letzteres, zumal bei Versuch 13, mit sehr grossem Wasserstoffüberschuss, auf erschwerte Diffusion des Sauerstoffs, Verarmen desselben am Platin, also Entmischung der Gasmasse, zurückzuführen wäre. Auf der andern Seite steigen bei „normalem“ Knallgas die k-Werte ein wenig: das wäre leicht dahin zu deuten, dass die Verbrennungsgeschwindigkeit zwar sehr gross, aber nicht unendlich gross gegenüber der Lösungsgeschwindigkeit wäre. Dann würde immer ein kleiner Rest unverbrannter Gase in der Reaktionsphase gelöst sein; dieser Rest würde grössere Beträge ausmachen bei starker Zufuhr neuen Gases — im Anfang der Versuche — und auf geringe zurücksinken zum Schluss, wenn der äussere Druck und die absolute Geschwindigkeit der Auflösung klein geworden wären. Damit würde also in der ursprünglichen Gleichung $-\frac{dp}{dt} = k.(C_{Gas} - \alpha C_{Pt})$ das zweite Glied anfangs mehr, später weniger von Null verschieden sein, und die beobachteten Druckabnahmen müssten hinter den nach $-\frac{dp}{dt} = kC_{Gas}$ berechneten im Anfang erheblicher, zum Schluss nur wenig zurückstehen.

Nun ist bei diesen Überlegungen die Phase der hohen Reaktionsgeschwindigkeit, also die Oberfläche des Platins, wie eine Flüssigkeit behandelt worden, deren Gehalt am gelösten Gas durch ihre ganze Masse gleichmässig ist. Das ist zweifellos statthaft. Denn einmal ist es praktisch sicherlich völlig irrelevant, ob der von Null nicht viel verschiedene Gasrest, der jeweils der Verbrennung entgangen ist, mehr oder weniger gleichförmig in seinem Lösungsmittel verteilt ist. Dann aber ist die in Frage kommende Platinschicht ausserordentlich dünn. Allerdings löst auch massives Platin zweifellos viel, und höchstwahrscheinlich ebensoviel Wasserstoff und Sauerstoff auf als feinverteilter Mohr oder Schwamm. Aber die Diffusion der Gase ins Innere erfolgt ausserordentlich langsam, also kann bei den ganz erheblichen Geschwindigkeiten der Knallgaskatalyse eine Diffusion ins Innere gar nicht in Betracht kommen. Wie langsam letztere ist, geht aus einem Versuch hervor, den ich mit dem Platinrohr angestellt habe. Dies wurde am Manometer evakuiert und mit Wasserstoff gefüllt. Der Druck des letztern zeigte bei Zimmertemperatur folgende Abnahme:

Tabelle 3.

nach:	0		1		2		3		4		5		8 Tagen
$p =$	758·1		745·8		737·1		729·9		721·8		715·0		691·7 mm
$-\Delta p =$		12·3		8·7		7·2		8·1		6·8		3 × 7·8	

„Feuchte“ Versuche.

Sonach schien die Theorie dieser interessanten Katalyse, oder wenigstens ihre Zerlegung in ihre Bestandteile, in sehr einfacher Weise gelungen zu sein, und ich beabsichtigte nun, nur noch das experimentelle Material etwas sorgfältiger auszugestalten. Dabei stellte sich dann heraus, dass die ersten Versuche, wie das ja häufig der Fall ist, die am besten „stimmenden“ gewesen waren. Bei allen spätern war der Anschluss an die zu Grunde gelegte Gleichung ein merklich schlechterer, und eine ganze Anzahl Beobachtungen wurden gemacht, die zu der Annahme der unendlich grossen Verbrennungsgeschwindigkeit nicht stimmten, wenn auch die Zerlegung in die Einzelvorgänge niemals zu Widersprüchen mit dem Versuch führte, vielmehr noch eine ganze Anzahl neuer Stützen erhielt.

Aber eine andere Anschauung hat sich später als ganz unhaltbar erwiesen, die nämlich, dass das Wasser ohne Einfluss sei. Es schlägt sich natürlich bei den Versuchen, die mit ganz wenigen Ausnahmen alle unter 20° ausgeführt wurden, auf dem Platin flüssiges Wasser nieder. Dieses hat nun niemals von Versuch zu Versuch eine irgend erhebliche Änderung in der Geschwindigkeit hervorgebracht, obwohl doch seine Menge durch jeden Versuch wuchs. Auch hat sich niemals irgend eine Wirkung des Abtropfens gezeigt, das doch natürlich nicht kontinuierlich, sondern eben tropfenweise erfolgen muss, besonders beim Apparat 3; kurz, ich war fest überzeugt, dass das Wasser ohne Einfluss sei.

Wie das möglich sei, ist leicht einzusehen: man braucht nur anzunehmen, dass die Geschwindigkeit, mit der die Lösung der Gase im Wasser stattfindet, ihrerseits gross ist, gegenüber der, mit welcher sie vom Wasser ins Platin gehen: dann ist die Wasserphase in dauerndem Verteilungsgleichgewicht mit der Gasphase, und die ganzen Überlegungen, die oben angestellt wurden, gelten für den Übergang Wasser–Platin. Diese Annahme enthält an sich nichts irgend Ungewöhnliches, und bestärkt wurde ich in ihr durch die Tatsache, dass Gase mit Sauerstoff- und Wasserstoffüberschüssen ungefähr die gleiche Geschwindigkeit zeigten; an sich ist plausibel, dass Wasserstoff schneller sich löst, wie er alle Diffusions- u. s. w. Vorgänge schneller erledigt, als andere Gase. Aber er ist in Wasser weniger löslich als Sauerstoff, würde also für den Übergang Wasser—Platin mit relativ geringerer Konzentration in Betracht kommen, ein Umstand, der seine höhere Beweglichkeit wohl kompensieren könnte.

Trotz alledem erwies sich die Anschauung von der Einflusslosigkeit der Wasserschicht als falsch. Zwei Versuche zeigten dies; einmal

wurden im Apparat 3 Versuche gemacht, bei welchen durch die Platinkugel Wasser von 15° floss, während der ganze Apparat in Eis sich befand. Auf die Weise entstand auf dem Platin kein Beschlag, das gebildete Wasser schlug sich vielmehr auf der äussern Gefässwand nieder: das Resultat war, dass die Geschwindigkeit der Katalyse auf mehr als das Doppelte wuchs, und dass im Verlauf eines Versuches durchaus nicht mehr, auch nicht annähernd ein Gesetz der ersten Ordnung galt, sondern dass bis weit über die Hälfte der Umsetzung hinaus der Betrag von $-\frac{dp}{dt}$ überhaupt konstant war. Diese „trockenen" Versuche will ich in einem besondern Abschnitt weiter unten erörtern. Sie bilden aber nicht den einzigen Beweis für den Einfluss der Wasserschicht. Der liess sich vielmehr in höchst anschaulicher Weise noch durch einen direkten Versuch erbringen: Ein Gefässchen von etwa 50 ccm Inhalt wurde hergestellt aus einem Glasrohr und einem hineingeschmolzenen Boden von Platinblech, von etwa 32 mm Durchmesser. Es wurde, wie üblich, mit Chromsäure gereinigt und dann in der aus Figur 5 ersichtlichen Weise an Stelle des Reaktionsgefässes so angebracht, dass der Platinboden entweder unten oder nach Drehung um 90° an der Seite sich befand. Das im ersten Fall auf dem Platin gebildete Wasser konnte in der zweiten Stellung abfliessen und der Unterschied in der Stellung drückt sich durch die grössten Verschiedenheiten in der Reaktionsgeschwindigkeit aus. — Der Gesamtdruck bei diesen Versuchen wurde durch Nachfüllen aus dem Gasometer immer wieder auf Atmosphärendruck gebracht (siehe nebenstehende Tabelle 4).

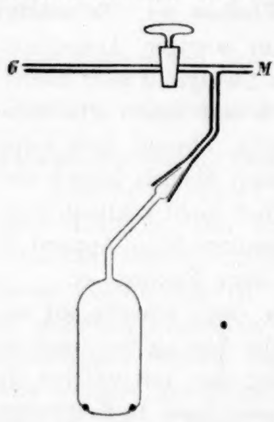


Fig. 5.

Aus dem Gefässvolumen und der Druckabnahme berechnet sich das in den ersten zwei Minuten bei Versuch 159 gebildete Wasser zu etwa 0·001 g, die eine Schicht von 0·00013 cm Dicke auf dem Platinblech bilden: diese Zunahme der Schicht genügt, um die schon recht bemerkliche Abnahme der Geschwindigkeit von 64·4 auf 58·6 hervorzurufen; bis zum Schluss von Versuch 159 mögen etwa 0·03 g Wasser oder eine 0·004 cm dicke Schicht gebildet worden sein, die die anfängliche Geschwindigkeit auf die Hälfte reduziert hat.

Aus diesen Versuchen geht also unzweideutig hervor, dass die auf dem Platin niedergeschlagene Wasserschicht eine ganz erhebliche Rolle

Tabelle 4.

Versuch 159.

Zeit	Druckabnahme pro 4'
11^h 36' 35'' — 38' 35''	64·4 mm
39 10 — 43 10	58·6
43 50 — 47 50	54·8
48 40 — 52 40	51·5
53 25 — 57 25	49·3
am Gasometer bis:	
12^h 32' 55'' — 36' 55''	38·1
nun um 90° gedreht:	
39 15 — 43 15	65·6
44 10 — 48 10	66·3
48 50 — 52 50	63·9
wieder zurückgedreht:	
55 35 — 59 35	37·0
1^h 00' 20'' — 04' 20''	32·8

Versuch 160.

Zeit	Druckabnahme pro 4'
eine Weile am Gasometer, dann:	
12^h 07' 10'' — 11' 10''	47·0 mm
12 05 — 16 05	42·9
am Gasometer bis:	
28 00 — 32 00	36·8
nun um 90° gedreht:	
35 15 — 39 15	61·9
39 50 — 43 40	61·5
wieder zurückgedreht:	
46 15 — 50 15	37·7
am Gasometer bis:	
3^h 36' 30'' — 44' 30''	14·6
45 00 — 53 00	13·6

spielt. Dass trotzdem sich zwei nach einander folgende Versuche — ausser bei erheblichen Störungen — nicht voneinander unterscheiden, ist dann nur dadurch erklärbar, dass das gebildete Wasser in einer durch die Oberflächenspannung gegebenen Schichtdicke das Platin überzogen hält, und dass diese Schichtdicke infolge der für die Versuche notwendigen ausserordentlichen Reinheit tatsächlich durch die Oberflächenspannung hinreichend definiert ist, um immer denselben Wert zu behalten, trotzdem der Überschuss wenigstens im Apparat Figur 3 notwendigerweise in Form von Tropfen abfallen muss.

Dadurch erleidet aber die oben aufgestellte „Theorie" des Vorgangs eine ganz erhebliche Modifikation. Allerdings handelt es sich auch jetzt noch notwendigerweise um mehrere Vorgänge, die einander folgen müssen: einen Übergang der Gase in die Reaktionsphase, die „Lösung" und eine Vereinigung in dieser Phase. Aber die Auflösung findet nicht im Platin statt, sondern im Wasser, und die Vereinigung der Gase nach erfolgter Auflösung im Wasser kann jetzt auch erst stattfinden nach nochmaligem Mediumwechsel, erst nachdem sie aus der Wasserhaut an oder ins Platin gelangt sind. Um zu den oben beobachteten Tatsachen zu gelangen, musste also auch hier die Vereinigung der Gase — also der Übergang zum Platin und die Verbrennung dortselbst — nahezu unendlich schnell erfolgen, und der wirklich gemessene Vorgang wäre nicht mehr die Lösung der Gase im Platin, sondern im Wasser.

Damit verliert naturgemäss eine weitere Behandlung des Problems erheblich an Interesse, denn die Auflösung von Wasserstoff und Sauer-

stoff in Wasser lässt sich zweifellos unter übersichtlichern Versuchsbedingungen verfolgen, als bei Anwendung solcher dünnen Wasserhäute auf Platinflächen. Aber die Bestimmungen über den Einfluss des Wassers habe ich, fest von der Abwesenheit eines solchen überzeugt, erst sehr spät angestellt, und so habe ich jenem Problem noch ausserordentlich viele Versuche gewidmet, in der Annahme, die Lösung der Gase im Platin zu behandeln. Da nun diese, wenn auch unter einer falschen Voraussetzung, angestellten Versuche eine recht erhebliche Menge von Material beigebracht haben, das die aufgestellte Deutung des Vorgangs, allerdings mit kleinen Einschränkungen, nach verschiedenen Seiten hin illustriert, so möchte ich hier kurz über dieselben berichten, ehe ich zu den oben erwähnten „trockenen" Versuchen übergehe, bei denen unter Vermeidung der Schicht flüssigen Wassers Knallgas und Platin aufeinander einwirkten.

Die wesentlichste — oder vielmehr die einzige — Einschränkung, welche die oben gegebene Deutung des Vorgangs durch die weitern Messungen erfuhr, ist die, dass die Geschwindigkeit des Verbrennungsvorgangs gegenüber der des Auflösevorgangs doch längst nicht unendlich gross ist. Bei allen genauern Messungen zeigt die „Konstante" der ersten Ordnung eine Steigerung, die im allgemeinen recht erhebliche Beträge aufweist. Diese Beträge aber zeigen ihrerseits eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur, von der Güte (der Sauberkeit) des Platins, von der Vorbehandlung und dergl., und diese Abhängigkeit stimmt qualitativ aufs vollständigste mit den aus der Zerlegung der Reaktion in zwei Teilvorgänge zu ziehenden Schlüssen überein.

Nun läge es natürlich nahe, eine zahlenmässige Berechnung der Versuche nach der Formel:

$$-\frac{dp}{dt} = k \cdot \left(C_{Gas} - a\, C_{H_2O}\right)$$

zu versuchen, in welcher die C_{H_2O}, die Konzentration des unverbrannt gelösten Gases in der Wasserhaut nicht gleich Null gesetzt würde, sondern als Differenz des gelösten und des verbrannten Gases zu berechnen wäre. Aber selbst wenn die Versuche, was ich annehmen zu dürfen glaube, genau genug sind, um eine solche Berechnung zu gestatten, so dürfte doch die mathematische Auflösung der obigen Gleichung, wenn sie überhaupt möglich ist, so schwierig sein, dass sie dem doch nicht gerade fundamentalen Problem gegenüber nicht lohnend erscheint.

Ich habe mich deswegen darauf beschränkt, alle meine Versuche nach einer Gleichung der ersten Ordnung zu berechnen, und zwar, mit

wenigen Ausnahmen, jeden mindestens so weit durchzuführen, dass 90% der vorhandenen Gasmenge umgesetzt sind. Die „Konstanten" der ersten Ordnung steigen dann vom Beginn des Versuchs an und haben bis zur Umsetzung von 90% eine gewisse prozentische Zunahme erfahren, die ihrerseits ein sehr genaues, allerdings nur zu qualitativen Vergleichungen geeignetes Mass abgibt für den Grad der Abweichung, den die einzelnen Versuche von der Gleichung der ersten Ordnung aufweisen.

Diese Abweichung ist nun, wie erwähnt, erheblich grösser, als aus den ersten oben mitgeteilten Versuchen zu schliessen war, sie beträgt zwischen 15 und 45%. Die Belege hierfür will ich nicht besonders anführen, es finden sich genug in den unten mitgeteilten Versuchen über den Einfluss der verschiedenen Umstände auf die Höhe dieser Abweichungen. Dass diese Steigerung der „Konstanten" nun tatsächlich auf einem Nachhinken des Verbrennungsprozesses und einer dadurch bedingten endlichen Konzentration der Gase in der Wasserhaut beruht, dafür hat sich eine grosse Anzahl Indizienbeweise gefunden.

Der anschaulichste derselben besteht in der Tatsache, dass das Platin beim Stehen in dem durch die Verbrennung entstandenen Vakuum jedesmal wirksamer wurde; die Druckabnahme fand, wenn das neue Knallgas in den evakuierten Apparat eingelassen wurde, ganz bedeutend schneller statt, als wenn ich das Platin erst eine Weile am Gasometer, d. h. unter dauerndem Ersatz des verbrauchten Knallgases, arbeiten liess und dann zu messen begann. Die Deutung dieser Beobachtung ist ganz ungezwungen die, dass die Wasserhaut beim Stehen im Vakuum — natürlich stets im wasserdampf-gesättigten Vakuum — durch das Platin völlig von Knallgas befreit wurde. Strömt nun neues Gas ein, so findet es eine wirklich gasfreie Wasserhaut vor, und die Lösungsgeschwindigkeit erreicht den Wert $-\frac{dp}{dt} = k\,(C_{Gas} - 0)$ tatsächlich für den ersten Augenblick, und es dauert einige Minuten, bis das zweite Glied des Ausdrucks zu erheblichen Beträgen angewachsen ist.

Hier ein Beispiel für diese erhöhte Geschwindigkeit: In Versuch 102 (normales Knallgas, 0°) wurde, nachdem eine längere Zeit das Platin im Vakuum gestanden hatte, schnell mit Knallgas gefüllt und danach, unter zeitweiligem Nachfüllen aus dem Gasometer, folgende Druckabnahmen beobachtet (siehe Tabelle 5, Seite 742).

Die anfängliche Geschwindigkeit geht also fast auf die Hälfte zurück, um dann stationär zu werden, und es ist ganz zweifellos am

Tabelle 5.

Zeit	Druck	Abnahme	Zeit	Druck	Abnahme
4h 00' 34"	743·0	29·7	4h 09' 40"	768·0	17·5
01 34	713·3	22·2	10 40	750·5	15·5
02 34	691·1	21·3	11 40	735·0	15·5
03 34	669·8		12 40	719·5	15·6
04 08	766·2	20·9	13 40	703·9	15·7
05 08	745·3	20·1	14 40	688·2	
06 08	725·2	18·0	15 22	768·3	16·5
07 08	707·2	17·2	16 22	751·8	16·6
08 08	690·0	15·6	17 22	735·2	
09 08	674·4				

angemessensten, das darauf zurückzuführen, dass die Konzentration des Gases im Wasser durch das Stehen im Vakuum vor dem Versuch wirklich Null war, und dann neben der durch die stationäre Geschwindigkeit gemessene Verbrennung noch eine Lösung von Gas stattfindet, das nicht im gleichen Tempo der Verbrennung anheimfällt.

Dass es sich bei dieser Erscheinung tatsächlich um ein unverbrannt gelöstes Gasquantum handelt, ergibt sich daraus, dass sie ausbleibt bei den schon erwähnten „trockenen" Versuchen, wo die Temperatur des Platins höher ist als die der Umgebung, und ein Niederschlag von Wasser auf dem erstern deswegen nicht auftritt. Da bei diesen Versuchen die Geschwindigkeit erheblich höher war, als bei den „nassen", so wäre noch die Möglichkeit vorhanden, dass das Platin im Vakuum trockner geworden wäre, und darauf die beobachtete hohe Anfangsgeschwindigkeit zurückzuführen wäre: aber auch dies ist ausgeschlossen, denn wenn das Platin dauernd etwas kälter gehalten wurde, als das abgetropfte Wasser im Reaktionsgefäss, — also sicherlich keine Gelegenheit hatte, seine Wasserhaut verdampfen zu lassen — so trat die starke Druckabnahme nach dem Stehen im Vakuum ebenfalls auf, und sie beruht demnach ganz zweifellos auf einer Absorption unverbrannt gelösten Gases.

Dies unverbrannt gelöste Gasquantum muss nun im Anfang der Reaktion bei den hohen Drucken und der grossen, absoluten Geschwindigkeit des Vorgangs grösser sein, als zum Schluss, wo pro Minute bei niedrigen Drucken des Knallgases nur kleine Mengen des letztern sich auflösen, und dieser Umstand lässt die „k" der ersten Ordnung im Anfang zu klein erscheinen. Ist diese Deutung richtig, so kann es möglich sein, dass man durch plötzliche Wegnahme eines Teils des Knallgases das Platin mit der für hohe Drucke mit gelöstem Gase beladenen Wasserhaut so schnell mit dem Knallgas von niedern Drucken in Be-

rührung bringen kann, dass die für die hohen Drucke charakteristische geringe relative Geschwindigkeit auch beim niedrigen Druck sich noch beobachten lässt. Auch das Umgekehrte erscheint denkbar, dass bei schnellem Übergang von geringem auf hohe Drucke bei diesen noch die grosse relative Geschwindigkeit merkbar ist. Diese Möglichkeit kann vorhanden sein —, sie muss es nicht, denn über die absolute Geschwindigkeit, mit welcher der Gasgehalt der Wasserhaut sich dem äussern Knallgasdruck anpasst, lässt sich a priori nichts aussagen.

Tatsächlich gelingt es bei sehr wirksamem Platin nicht, die Erscheinung zu beobachten, wohl aber bei einem, das nicht im Maximum der Wirksamkeit sich befindet. Bei dem folgenden Versuche 94 A wurden hohe Drucke des Knallgases und niedrige durch Nachfüllen aus dem Gasometer, bzw. mittels der Wasserluftpumpe jedesmal so schnell als möglich hergestellt, bei dem parallelen Versuch B liess ich die Reaktion ununterbrochen im Gange, bei beiden wurde die Druckabnahme immer als $-\frac{\Delta p}{p_{\text{Mittel}}}$ für eine Minute, also aus den Differenzen berechnet.

Tabelle 6.

Versuch 94. Apparat 3. $t = 15^{\circ}$.

Zeit	p[1])	$-\Delta p$	$\frac{-\Delta p}{p}$	Zeit	p[1])	$-\Delta p$	$\frac{-\Delta p}{p}$
A. Unterbrochener Versuch.				B. Dauerversuch.			
10^h 36' 15"	773·0	11·8	0·0157				
37 15	761·2	10·7	0·0145				
38 15	750·5						
am Gasometer				11^h 39' 10"	772·8	10·8	0·0144
46' 00"	774·0	11·4	0·0152	40 10	762·0	10·0	0·0149
47 00	762·6	10·8	0·0146	41 10	751·0	$\frac{20·7}{2}$	0·0144
48 00	751·8			43 10	730·3		
aufgefüllt							
49' 50"	773·3	10·8	0·0144				
50 50	762·5	11·2	0·0151				
51 50	751·3	11·2	0·0154				
52 50	740·1						
abgepumpt							
54' 00"	411·3	6·4	0·0164	12^h 20' 10"	419·3	6·3	0·0158
55 00	404·9	6·4	0·0166	21 10	413·0	6·1	0·0156
56 00	398·5	6·3	0·0167	22 10	405·9	6·3	0·0163
57 00	392·2	6·3	0·0169	23 10	399·6	$\frac{13·1}{2}$	0·0175
58 00	385·9	6·0	0·0164	25 10	386·5		
59 00	379·9						
aufgefüllt [$n = 1·06$]							

[1]) Die mitgeteilten Drucke sind die am Manometer direkt abgelesenen, zur Berechnung sind sie um die Tension des Wasserdampfes vermindert worden.

Zeit	p	$-\Delta p$	$\frac{-\Delta p}{p}$	Zeit	p	$-\Delta p$	$\frac{-\Delta p}{p}$
59' 52"	769·6						
11h 00 52	757·0	12·6	**0·0169**				
01 52	746·2	10·8	0·0147				
02 52	735·9	10·3	0·0143				
03 52	725·6	10·3	0·0148				
abgepumpt [n = 1·01]							
05' 05"	297·0			40' 10"	298·0		
06 05	293·0	4·0	**0·0144**	41 10	292·8	5·2	0·0187
07 05	288·0	5·0	0·0183	42 10	287·4	5·4	0·0198
08 05	283·0	5·0	0·0186	43 10	281·9	5·5	0·0205
aufgefüllt							
10' 15"	772·0						
11 15	760·2	11·8	0·0157				
12 15	749·5	10·7	0·0145				
13 15	738·3	11·2	0·0154				
14 15	727·8	10·5	0·0147				
abgepumpt [n = 0·95]							
15' 50"	156·0			1h 12' 10"	157·8		
16 50	153·0	2·2	**0·0159**	13 10	154·4	3·4	0·0245
17 50	150·0	3·8	0·0281	14 10	150·8	3·6	0·0267
18 50	146·7	3·3	0·0252	15 10	147·3	3·5	0·0263
19 50	143·0	3·7	0·0289	16 10	144·2	3·1	0·0241
20 50	139·0	4·0	0·0322	17 10	140·8	3·4	0·0270
aufgefüllt				nachdem wieder aufgefüllt und eine Weile am Gasometer:			
22' 00"	760·3						
23 00	744·5	15·8	**0·0214**	5h 08' 50"	773·0		
24 00	731·0	13·5	**0·0187**	09 50	762·0	11·0	0·0149
25 00	717·4	13·6	**0·0192**	10 50	751·0	11·0	0·0150
26 00	705·5	11·9	**0·0171**	11 50	740·5	10·5	0·0145
27 00	694·0	11·5	**0·0168**				
dann am Gasometer bis 39' 10", siehe oben unter B.							

Während also in dem Dauerversuch die Werte von $-\frac{\Delta p}{p}$ ganz gleichmässig steigen — da die Wasserhaut Zeit hat, sich mit dem Knallgasdruck ins Einvernehmen zu setzen —, ist an den fett gedruckten Zahlen unter A aufs deutlichste zu erkennen, dass während der jedesmaligen Druckänderung das Platin seine vorige Wirksamkeit, also die Wasserhaut ihre vorige Gasbeladung mehr oder weniger vollständig konserviert hat. Würde man mit diesen Zahlen nach der van 't Hoffschen Formel:

$$n = \frac{\log\left(\frac{dC_1}{dt} : \frac{dC_2}{dt}\right)}{\log(C_1 : C_2)}$$

die Reaktionsordnung berechnen, so würde man mit grösster Annäherung auf die Zahl 1 kommen: ich habe die Zahlen für n an den betreffenden Stellen in [ ] eingefügt.

Dass diese Erscheinung zu fassen war, muss als ein besonderer Glücksfall bezeichnet werden; sobald die Geschwindigkeit der Reaktion etwas grösser, das Platin also sauberer ist, gelingt es nicht mehr, sie festzuhalten. Bei einem zweiten analogen Versuchspaar, Versuch 99, betrug die $-\frac{\Delta p}{p}$ bei 760 mm Druck bereits 0·0270, also gegen das Doppelte des obigen Wertes; sie stieg allerdings jedesmal nach den Versuchen mit niedrigen Drucken auf 0·0283, 284, 288, aber eine so deutliche Übereinstimmung der jeweils ersten Messungen mit denen der vorhergehenden Periode wie oben war nicht zu erhalten.

Ist nun dieser unverbrannt gelöste Gasrest der Grund, warum die Absorption der Gase im Anfang verhältnismässig langsamer stattfindet, und warum die Konstanten der ersten Ordnung beim Fortschreiten der Reaktion mehr und mehr steigen, so ergeben sich hieraus zwei Schlüsse auf den Grad dieser Zunahme der k-Werte. Derselbe muss nämlich abhängig sein von der Güte und Wirksamkeit des Platins und anderseits von der Temperatur.

Was zunächst den ersten Zusammenhang anlangt, so ist es im höchsten Masse unwahrscheinlich, dass die „Vergiftung" des Platins, die sich in seiner geringern Wirksamkeit ausdrückt, eine Verzögerung des Auflösevorgangs sei. Um diesen zu beeinflussen, müssten schon Quantitäten von Verunreinigungen herangezogen werden, die auch die Oberflächenspannung der Wasserhaut nicht unbeeinflusst lassen würden, und diese ist, wie die Versuche ergeben, immer die gleiche. Die Grössenordnung aber, die an Verunreinigungen genügt, um die katalytische Wirkung des Platins erheblich zu hemmen, ist, wie besonders aus den Arbeiten von Bredig und seinen Mitarbeitern[1]) hervorgeht, eine ganz ausserordentlich minimale, kurz, es kann als ausgemacht gelten, dass nicht der Vorgang der Lösung im Wasser, sondern der der Verbrennung am Platin im vorliegenden Fall durch die Verunreinigungen eine Verzögerung erfährt.

Es ist demnach, je geringer die Wirksamkeit des Platins ist, umso weniger günstig auch das Verhältnis der Verbrennungsgeschwindigkeit zur Lösungsgeschwindigkeit, und umso stärker muss das durch das Nachhinken des Verbrennungsvorgangs bewirkte Steigen der Werte für k ausfallen. Diese Folgerung wird nun auf das unzweideutigste durch die Versuche bestätigt, von denen ich hier als Beispiele den oben schon verwendeten Versuch 94B und den erwähnten Versuch 99 mit einer

[1]) **Bredig, Müller von Berneck, Ikeda**, Diese Zeitschr. **31**, 265 (1899); **37**, 1 (1901).

doppelt so grossen Anfangsgeschwindigkeit, sowie einen dritten, 122, mit noch stärkerem Anfangs-k, anführen will.

Tabelle 7.

Versuch 94 B.			Versuch 99.			Versuch 122.		
t	$p_{(2H_2+O_2)}$	„k“[1]	t	$p_{(2H_2+O_2)}$	„k“	t	$p_{(2H_2+O_2)}$	„k“
0	754·8	—	0	741·4	—	0	750·8	—
4	712·3	0·0063	4	665·3	0·0118	3	688·8	0·0125
7	682·4	0·0063	6	629·8	0·0118	6	632·3	0·0125
12	634·8	0·0063	10	562·6	0·0120	10	562·8	0·0125
21	554·0	0·0064	14	501·2	0·0121	15	486·8	0·0126
31	474·5	0·0065	22	395·0	0·0124	20	419·2	0·0127
41	401·3	0·0067	30	307·2	0·0128	30	310·9	0·0128
61	280·0	0·0070	40	221·0	0·0131	45	193·7	0·0131
81	184·8	0·0075	54	132·0	0·0139	55	136·9	0·0134
101	112·9	0·0082	65	79·8	0·0147	65	93·8	0·0139
111	80·0	0·0088	70	59·9	0·0156	71	75·0	0·0141

Bei Versuch 99 beträgt die Zunahme der so berechneten k-Werte bis zur Umsetzung von $90\,\%$ ($t = 66{\cdot}5$ etwa) $0{\cdot}0150 - 0{\cdot}0118 = 0{\cdot}0032$ oder $27\,\%$ des Anfangswertes von k. Bei 94B ist leider nicht bis $90\,\%$ Umsetzung beobachtet worden, eine kleine Extrapolation aber gibt mit hinlänglicher Sicherheit dort für k den Wert 0·0089, also für die Zunahme $0{\cdot}0089 - 0{\cdot}0063$, das ist 0·0026 oder $41\,\%$. Bei Versuch 122 endlich ist die Zunahme $0{\cdot}0141 - 0{\cdot}0125 = 0{\cdot}0016$ oder $12\,\%$. Aber der nachfolgende Versuch 123 setzt hier nicht wie bei 94B und 99 mit der gleichen Geschwindigkeit ein, sondern mit einer um $9\,\%$ geringern. Zieht man diese Verschlechterung des Platins in Betracht, so ist die obige Zunahme auf einen zwischen $12\,\%$ und $12 + 9 = 21\,\%$ liegenden Wert zu erhöhen, je nachdem die Verschlechterung mehr oder weniger vollkommen schon bis zur Zeit $t = 71$ eingetreten ist; da dies natürlich nicht festzustellen ist, so mag ein mittlerer Wert von etwa $17\,\%$ gelten. Trotz dieser Unsicherheit aber ist ganz deutlich zu erkennen, dass, wie oben gefolgert wurde, einer grossen absoluten Geschwindigkeit eine geringe, einer kleinen eine grössere Zunahme von „k“ entspricht, und diese Erscheinung zeigen alle Versuchspaare, bei denen die nötigen Bedingungen (Beobachtung bis $90\,\%$, gleiche Temperatur und keine erhebliche Änderung des Platins bis zum nächsten Versuch) erfüllt sind.

Ich möchte diese Tatsache besonders betonen, da sie eine andere, mit den bisher besprochenen Versuchsergebnissen allenfalls noch vereinbare Deutung des Vorgangs ausschliesst. Um zum Platin zu ge-

[1] Dass diese „k“ nicht mit dem in Tabelle 6 berechneten $-\frac{\Delta p}{p}$ pro 1 Minute übereinstimmen, liegt daran, dass sie mit log statt ln berechnet sind.

langen, müssen Wasserstoff und Sauerstoff naturgemäss an dem bereits gebildeten Wasser vorbei oder durch dasselbe hindurch diffundieren, während dieses seinerseits auf dem Wege vom Platin weg sich befindet. Diese letztere Strömung hindert naturgemäss das Andringen des Knallgases, und das umso mehr, je mehr Wasser der absoluten Menge nach in der Zeiteinheit sich bildet und sich vom Platin entfernt. Innerhalb eines einzelnen Versuches also genügt diese Annahme ebenso, wie die oben benutzte, um die zu geringe Geschwindigkeit im Anfang der Reaktion verständlich erscheinen zu lassen. Aber von Versuch zu Versuch müsste jetzt einer grössern absoluten Geschwindigkeit auch die stärkere Abweichung von dem einfachen Reaktionsschema entsprechen — und da die Messungen das Gegenteil ergeben, so ist diese Überlegung hier nicht heranzuziehen.

Lässt sich also nach Obigem das mehr oder weniger starke Ansteigen der k-Werte aufs beste mit der benutzten Theorie des Vorgangs in Einklang bringen, solange die Messungen bei einer Temperatur angestellt werden, so gilt das gleiche von seiner Änderung mit der Temperatur und vom Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit der Reaktion.

Der letztere ist ganz ausserordentlich klein, so klein, dass eine genaue Bestimmung desselben kaum ausführbar ist. Es wird diese natürlich noch erheblich erschwert dadurch, dass die Reaktion an sich so schnell verläuft und eine starke Wärmeentwicklung produziert. Daher ist für einigermassen erhöhte Temperaturen nur mässig wirksames Platin verwendbar, und dessen Wirksamkeit wieder ist nicht ganz leicht für die nötige Zeit konstant zu erhalten. Immerhin ist es gelungen, eine grössere und einige kleinere Reihen hierher gehöriger Messungen zu machen, die gut miteinander übereinstimmen. Ich führe nur die erstere an — die k sind immer nur bis etwa 20% des gesamten Umsatzes zur Berechnung verwendet worden.

Tabelle 8.

Temperatur	k [1]	Δk	ΔT	$\frac{\Delta k}{k}$ für 1°
7.5°	0.0066			
		0.0007	7.3°	1.0%
14.8	0.0073			
		0.0010	6.5	2.0
21.3	0.0083			
		0.0018	9.2	2.1
30.5	0.0101			
		0.0015	9.7	1.4
40.2	0.0116			
		0.0016	9.8	1.2
50.0	0.0132			

[1]) Es ist davon abgesehen worden, die „k" durch Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung des Gases auf gleichen absoluten Wert zu reduzieren. Eine

Die letzte Kolumne enthält den prozentischen Zuwachs von k für 1°, zwischen 1 und 2% schwankend infolge der Unsicherheit in den Werten von k, aber unverkennbar von einer Grössenordnung, wie es bei physikalischen Vorgängen üblich ist, ausserordentlich viel kleiner, als er bei so gut wie allen chemischen Reaktionen zu sein pflegt. Darin liegt wieder ein Argument dafür, dass der gemessene Vorgang kein chemischer ist, ein Argument, das freilich nicht gerade bindend ist, aber doch wohl über 99% Wahrscheinlichkeit besitzt.

Wenn nun demnach der gemessene Lösungsvorgang ein physikalischer ist, mit kleinem Temperaturkoeffizienten, und gefolgt wird von einem viel geschwinderen chemischen Verbrennungsvorgang, dessen Temperaturkoeffizient sicherlich den gewöhnlichen grossen Betrag haben wird, so folgt hieraus wieder, dass sich der Charakter des ganzen Vorgangs mit steigender Temperatur verschieben muss. Je höher die Temperatur, umso mehr muss der Verbrennungsvorgang unendlich schnell werden gegenüber dem der Lösung, umso reiner muss das Gesetz der ersten Ordnung hervortreten, umso geringer müssen die Zunahmen werden, welche die k während der einzelnen Versuche aufweist.

Um das am Experiment zu prüfen, müssten die bis 90% durchgeführten Versuche mit gleich wirksamem Platin bei den verschiedenen Temperaturen angestellt werden. Das ist aber unmöglich, weil die Reaktion dann bei höhern Temperaturen zu schnell und nicht mehr isotherm verlaufen würde. Trotzdem ist der Vergleich, allerdings wieder nur qualitativ, dem Sinne nach möglich: Bei höhern Temperaturen ist das Platin in einem Zustande geringerer Wirksamkeit verwendet worden; also die Zunahme der k ist grösser, als sie bei stark wirksamem Platin bei derselben Temperatur sein würde. Trotzdem ergibt ein Vergleich der verwendbaren Versuche, dass die Zunahme der k bei höherer Temperatur geringer ist, als bei niedriger: also die Wirkung des unwirksamern Platins — grössere Zunahme der k — wird erheblich überkompensiert durch die der Temperatursteigerung — exakterer Anschluss an die Gleichung der ersten Ordnung, wie aus der folgenden Zusammenstellung zu ersehen ist.

Tabelle 9.

Nr.	Temp.	Zunahme der „k" bis 90% Umsetzung
102.	0°	0·0101 — 0·0135 = 0·0034 = 34%
103.	0	0·0081 — 0·0114 = 0·0033 = 41 „
105.	7·5	0·0078 — 0·0103 = 0·0025 = 32 „

Berücksichtigung dieser Korrektur (16% zwischen 50° und 7°) würde natürlich den Temperaturkoeffizienten noch etwas kleiner erscheinen lassen.

Nr.	Temp.	Zunahme der „k" bis 90% Umsetzung
94.	15°	0·0063 — 0·0089 = 0·0026 = 41 %
99.	15	0·0118 — 0·0150 = 0·0032 = 27 „
122	15	0·0125 — 0·0141 = 0·0016 = 12 „ + 9% = 21%[1]
114.	30	0·0100 — 0·0118 = 0·0018 = 18 „
117.	50	0·0132 — 0·0155 = 0·0023 = 18 „

Man könnte versuchen, die Zahlen für die verschiedenen Temperaturen auf gleich stark wirksames Platin zu reduzieren, um den Vergleich übersichtlicher zu gestalten, und würde dann für Platin, dessen Wirkung bei den verschiedenen Temperaturen die in Tabelle 8 zusammengestellten Werte besässe, folgende Zahlen erhalten:

Tabelle 10.

Temp.	Anfängl. „k"	Zunahme von „k"
0°	0·0060	48%
7·5	0·0066	36
15	0·0073	38
30	0·0100	18
50	0·0132	18

Mögen nun die absoluten Zahlen dieser Tabelle nur einen recht problematischen Wert besitzen, da sie nur durch eine ziemlich unsichere Schätzung zu ermitteln waren, so ergibt ihre Verschiebung mit der Temperatur doch unzweifelhaft das geschilderte Bild: ein weiteres Argument für die benutzte Deutung des Gesamtvorgangs.

Es bliebe nunmehr noch ein Punkt zu erörtern, der noch eine gewisse Unklarheit darstellt: es war bei der Besprechung der zur Prüfung der aufgestellten Theorie weiter angestellten Versuche bisher nur von solchen die Rede, bei denen „normales" Knallgas verwendet wurde, und eine Erörterung des Reaktionsverlaufs bei variierten Verhältnissen von Wasserstoff und Sauerstoff steht noch aus. Nun ergab sich aus den oben mitgeteilten Vorversuchen, dass die Geschwindigkeit des Vorgangs bei Wasserstoff- und Sauerstoffüberschuss ungefähr die gleiche war, und das würde im Sinne der obigen Deutung zu der Folgerung führen, dass Wasserstoff und Sauerstoff die gleiche Lösegeschwindigkeit dem Wasser gegenüber besässen. Das ist eine bei der grossen Beweglichkeit des Wasserstoffs nicht allzu wahrscheinliche Folgerung: prinzipiell ist sie aber auch, wie ich oben gezeigt habe[2]), durchaus nicht mit Notwendigkeit aus den gemachten Annahmen abzuleiten, und ich kann hinzufügen, dass die später angestellten Versuche mit Überschüssen auch durchaus keine Bestätigung jener Vorversuche gebracht haben.

Die umstehende Tabelle bringt zunächst eine grössere Reihe

[1]) Siehe Seite 746. [2]) Siehe Seite 734, 735.

hierher gehöriger Versuche, bei denen es gelang, die Wirksamkeit des Platins einige Tage konstant zu erhalten und die schliesslich eintretenden Änderungen nach Zeit des Eintretens und Grösse genau zu schätzen, so dass sie in Rechnung zu setzen sind, und damit die ganze Reihe vergleichbar wird.

Tabelle 11.

Apparat 3, $t = 16{\cdot}5^{\circ}$.

Nr.	$2H_2 + O_2$	Überschuss	10000 k anfängl.	10000 k nach 90%	Zunahme von k
144.	758·5 mm	—	111, 111, 111, 111, . . .	—	—
145.	541·0 „	220·0 mm O_2	168, 166, — —	—	—
146.	490·0 „	276·6 „ „	166, 166, 162, 160, . . .	105	— 36 %
148.	561·0 „	210·0 „ „	178, 173, 170, —	—	—
149.	553·3 „	219·3 „ „	174, 175, 174, 173, . . .	121	— 31 „
150.	411·0 „	364·6 „ „	121, 116, 113, 111, . . .	65	— 48 „
151.	762·6 „	—	108, 110, 108, 111, . . .	—	—
152.	395·9 „	219·6 mm H_2	111, 108, 109, 110, . . .	—	—
153.	444·8 „	328·4 „ „	95, 96, 98, 99, . . .	118	+ 24 „
154.	238·2 „	547·6 „ „	99, 105, 107, 109, . . .	120	+ 22 „
155.	775·0 „	—	88, 85, 85, 86, . . .	—	—

Versuch 147 verunglückte; zwischen Versuch 147 und 148, 152 und 153, 154 und 155 lag je eine Nacht, zwischen 150 und 151 zwei Nächte und ein Tag. Von 144 bis 151 ist die Wirksamkeit des Platins praktisch vollkommen konstant geblieben: offenbar ist das Fett des Hahns, bzw. die Dämpfe, die es ausgibt, das hauptsächlich „vergiftend" wirkende Agens — hier wird es durch den reichlich vorhandenen Sauerstoff zerstört, während bei Wasserstoffüberschuss zwischen Versuch 152 und 153 und zweifellos auch zwischen 154 und 155 eine Verschlechterung des Platins um 9, bzw. 14% eingetreten ist.

Was nun zuerst die Versuche mit Wasserstoffüberschuss anlangt, so ergeben diese vollkommen das gleiche Bild wie die mit „normalem" Knallgas; die Steigerung der „k" ist ein wenig geringer als bei den letztern, weil hier, wenn auch in dem leicht beweglichen wasserstoffreichem Gasgemenge, kaum bemerkbar, eine Verarmung des Gemenges an Sauerstoff in der Nähe des Platins auftritt, welche die Geschwindigkeit heruntersetzen würde und der Steigerung der k entgegenwirkt. Aber nicht nur der Charakter des Verlaufs ist gegen den frühern ungeändert, auch der Zahlenwert von k ist derselbe, wie sich aus Versuch 151 und 152 ergibt, zwischen denen sicherlich keine Veränderung des Platins stattgefunden hat. Schliessen wir dann daraus, dass auch das Phänomen selbst das gleiche ist, so heisst das, dass sowohl bei Wasserstoffüberschuss als bei normalem Knallgas der Sauerstoff

dasjenige Gas ist, dessen Lösegeschwindigkeit den Gesamtvorgang bestimmt, und das wiederum muss der Fall sein, wenn der Wasserstoff sich schneller löst als der Sauerstoff, so dass, gleichgültig ob im normalen oder im wasserstoffüberladenen Knallgas, die Wasserhaut am Platin immer überschüssigen Wasserstoff enthält, und deshalb auch von ihm sich jeweils nur so viel lösen kann, als dem gerade verbrannten Sauerstoff äquivalent ist.

Damit werden die Versuche mit Wasserstoffüberschuss identisch mit denen mit normalem Knallgas und können daher nunmehr als erledigt betrachtet werden.

Aber auch in betreff der sauerstoffreichen Gasgemenge ist nicht mehr allzuviel zu sagen, obschon ihre Verbrennung auf den ersten Blick einen ganz andern Habitus aufweist. Zunächst ist der Anfangswert von k erheblich höher: in 145—149 im Mittel 172 unabhängig von dem allerdings in engen Grenzen schwankendem Sauerstoffüberschuss. In 150 erscheint er merklich kleiner. Der Grund liegt aber nur in einem allerdings aus der Tabelle nicht ersichtlichen abgeänderten Modus des Einfüllens, den ich unzweckmässiger Weise anwandte, um ein sauerstoffreicheres Gas zu erzielen. Bei allen andern Versuchen wurde, nachdem die Druckabnahme, unter Nachfüllen vom Gasometer aus, stationär geworden war, schnell evakuiert und aus dem Gasometer neues Gas eingelassen — wodurch erfahrungsgemäss der stationäre Zustand des Platins bei schnellem Arbeiten nicht aufgehoben wird. Bei Versuch 150 liess ich nun das Platin vorher am Gasometer arbeiten, um den Inhalt des Reaktionsgefässes am Sauerstoff anzureichern; der Versuch beginnt also eigentlich zu einer weit frühern Zeit, und die erste gemessene k liegt eigentlich nicht zwischen $t = 0$ und $t = 2$, sondern etwa $t = 10$ und $t = 12$. Deswegen muss dieser Versuch bei der Betrachtung der anfänglichen k-Werte ausscheiden, deren Mittelwert man daher zu 172 ansetzen kann.

Dieser Wert würde nun der Lösegeschwindigkeit des Wasserstoffs entsprechen, wenn nämlich die in der Wasserhaut gelösten Quantitäten des Wasserstoffs bei diesen und des Sauerstoffs bei den übrigen Versuchen gleich wären, also die zweiten Glieder der Gleichungen:

$$-\frac{dp}{dt} = k_{H_2}(C_{H_2\,Gas} - \alpha_{H_2} C_{H_2\,Wasser})$$

und:

$$-\frac{dp}{dt} = k_{O_2}.(C_{O_2\,Gas} - \alpha_{O_2} C_{O_2\,Wasser})$$

gleiche Werte besässen. Da nun nicht festzustellen ist, ob diese Voraussetzung erfüllt ist, so hat es keinen Zweck, einen zahlenmässigen

Vergleich der Lösegeschwindigkeit der beiden Gase zu versuchen, es mag die qualitative Beobachtung genügen, dass der Wasserstoff sich schneller löst als der Sauerstoff, wie das bei seiner überall hervortretenden Beweglichkeit nicht anders zu erwarten war.

Soviel über die Anfangswerte von k bei Sauerstoffüberschuss; nun zeigen sie im Verlauf der Reaktion kein Steigen wie bei allen übrigen Versuchen, sondern ein Fallen, das recht erhebliche Beträge annimmt, und augenscheinlich um so stärker auftritt, je grösser der Sauerstoffüberschuss ist. Diese Erscheinung ist sicherlich nicht auf eine unvollkommene Verbrennung des Wasserstoffs in der Wasserhaut zurückzuführen, da im Gegenteil, je grösser der Sauerstoffüberschuss allmählich wird, um so prompter der Wasserstoff, verbrannt werden müsste. Vielmehr ist für sie die Entmischung der Gasmasse verantwortlich zu machen: durch die hohe Anfangsgeschwindigkeit verarmt das Gemenge am Platin an Wasserstoff und der Ersatz desselben findet nicht prompt genug statt, um seine Konzentration am Platin gleich der aus der Manometerablesung sich ergebenden Konzentration in der Gasmasse setzen zu können, weil seine Diffusion durch das relativ dichte sauerstoffreiche Medium gehemmt ist. Das ergibt sich einmal daraus, dass das Zurückbleiben von k mit dem Sauerstoffüberschuss wächst, und anderseits aus einigen Versuchen, bei denen der überschüssige Sauerstoff durch Stickstoff ersetzt war. Auch hier hat die k anfangs einen hohen Wert — identisch mit dem für reines Knallgas —, um ziemlich schnell abzunehmen. Bei der ungeheuern Abnahme von „k", welche diese Versuche zeigen, sind sie zweifellos beweiskräftig, obschon sie in dem besonders diffusionshemmenden Apparat 2 angestellt sind.

Tabelle 12.

Apparat 2. $t = 18{\cdot}1^{\circ}$.

			$t =$	3′	6′	9′	12′	15′
Versuch 34.	741·0 mm	$2H_2 + O_2$	$k =$	0·0343	0·0337	0·0338	0·0344	—
„ 35.	304·7 „	$2H_2 + O_2$	$k =$	0·0259	0·0226	0·0207	0·0197	0·0192
„ 36.	455·3 „	N_2	$k =$	0·0264	0·0223	0·0203	0·0193	0·0188
„ 37.	744·0 „	$2H_2 + O_2$	$k =$	0·0304	0·0301	0·0301	0·0304	0·0307

Wenn man die erst von $t = 3'$ an beobachteten Werte für k in Versuch 35 und 36 auf $t = 0$ extrapoliert, so erhält man etwa 0·0316 und 0·0329, also Werte, die genau in der Mitte liegen zwischen den für reines Knallgas gefundenen, die somit beweisen, dass die Reaktion mit der normalen Geschwindigkeit einsetzte, um dann schnell infolge Verarmung an Knallgas am Platin langsamer zu werden.

Immerhin erscheint es merkwürdig, dass das Gas mit Sauerstoff-

überschuss so sehr ausgesprochen ein Abnehmen der „k“ zeigt, während das mit überschüssigem Wasserstoff fast vollkommen das gewöhnliche Steigen der k-Werte aufweist, wenn wirklich der Grund der Verschiedenheit der bei den Reaktionskurven nur der gedachte sein soll: Verarmen des verbrennbaren Gases am Platin bei Sauerstoffüberschuss, Ausbleiben dieser Erscheinung in dem doch immerhin nur in mässigem Masse beweglicherem Medium bei Wasserstoffüberschuss.

Dass aber trotzdem die benutzte Deutung zutrifft, ergibt sich aus dem Vergleich des Verlaufs in den verschiedenen Reaktionsgefässen. In dem Apparat 1 — bei dem der Radius, mithin die grösste Entfernung vom Platin, nur 18 mm beträgt, ist der Abfall der k auch für Sauerstoffüberschuss kaum zu bemerken[1]; im Apparat 3 erreicht er die oben angeführten Werte. Im Apparat 2, bei dem ein Verarmen an verbrennbarem Gas in dem schmalen Platinrohr besonders leicht eintreten muss, erhebt er sich zu noch erheblich höhern Beträgen — ja hier zeigt auch ein Gas mit Wasserstoffüberschuss den einen wie den andern Gang der k-Werte, je nachdem die absolute Geschwindigkeit — gemäss der Güte des Platins — gross oder klein ist.

Bei kleiner Geschwindigkeit erhielt ich für ein Gas aus 430·8 mm $(2H_2 + O_2) + 325{\cdot}2$ mm H_2:

Tabelle 13.

Versuch 28. $t = 18°$.

$t =$	0	3	6	9	15	21	33	45	57	69	∞
$p =$	765·0	738·6	714·3	690·8	649·3	609·8	546·8	493·9	453·4	424·6	334·2
$k =$	—	0·0092	0·0090	0·0091	0·0091	0·0092	0·0093	0·0096	0·0097	0·0098	—

also ein — es ist nur bis etwa 80% Umsetzung gemessen worden — dem in Tabelle 11 beobachteten ganz konformes Ansteigen von „k“.

War dagegen die Anfangsgeschwindigkeit gross, so trat das Gegenteil ein (387·0 mm $(2H_2 + O_2) + 370{\cdot}0$ mm H_2):

Tabelle 14.

Versuch 61. $t = 22°$.

$t =$	0	1	2	4	7	11	22	32	∞
$p =$	857·0	831·7	811·0	776·0	733·0	708·5	593·0	542·5	387·0
$k =$	—	0·0294	0·0275	0·0255	0·0240	0·0229	0·0227	0·0227	—

In beiden Fällen blieb das Platin, wie durch die Nachbarversuche kontrolliert wurde, ungeändert.

Damit verschwindet dann auch das Befremdende des Umstandes, dass einem Knallgas mit Sauerstoffüberschuss eine solche exzeptionelle

[1] Vergl. Tabelle 2 auf Seite 733.

Stellung zukäme, und ich glaube sagen zu können, dass alle beobachteten Erscheinungen, und das sind schliesslich eine recht erhebliche Anzahl, aufs beste mit den zur Deutung des Vorgangs herangezogenen Überlegungen übereinstimmen, dass das, was bei der benutzten Versuchsanordnung gemessen wurde, die Geschwindigkeit ist, mit welcher im allgemeinen Sauerstoff, in Ausnahmefällen Wasserstoff in Wasser sich auflöst.

Lohnend erscheint im Anschluss daran nun noch die Feststellung der absoluten Grösse dieser Geschwindigkeit. Genau ist diese ja aus den Messungen nicht abzuleiten, da die Auflösung tatsächlich nicht in einem gasfreien, sondern in einem mehr oder weniger schwach mit Gas beladenen Wasser stattfindet, und die Grösse der Gasbeladung nicht zu ermitteln ist. Aber mit grosser Annäherung kann man zu der gesuchten Zahl durch eine Extrapolation gelangen; wenn die Konzentration der Gase im Gasraum Null ist, ist sie es auch in der Flüssigkeit, und im Verlauf eines jeden Versuchs strebt die Wasserhaut daher diesem Zustande zu. Mit andern Worten, wenn die Konstanten am Ende eines Versuchs auf die Zeit $t = \infty$, oder damit auf die Konzentration 0 im Gasraum extrapoliert werden, so erhalten wir damit den Wert die Lösegeschwindigkeit für eine gasfreie Wasserhaut. Natürlich dürfen die Konstanten dann nicht von $t = 0$ an gerechnet werden, sondern von $t = t_n$ bis $t = t_{n+1}$, und es müssen selbstverständlich natürliche Logarithmen verwendet werden.

Am besten hierzu geeignet ist Versuch 99, der mit einem recht wirksamen Platin (relativ kleine Zunahme von „k“) angestellt wurde und ausserdem bis ganz zu Ende betrachtet wurde.

Die betreffenden Zahlen sind:

Tabelle 15.

t =	0	10	14	22	26	50	54	60	65
p =	766·6	587·8	526·4	420·2	374·8	179·8	157·2	127·2	105·0
„k“ =			0·0289		0·0305		0·0395	0·0430	0·0491
t =	70	75	80	85	90	95	100 = 105 = ∞		
p =	85·1	67·2	48·3	34·8	28·3	26·2	25·2		
„k“ =	0·0574	0·0710	0·1195	0·1756	0·2260	0·2263			

Alle Versuche, die hinreichend weit beobachtet wurden, ergaben folgendes:

Tabelle 16.

Gasrest		Versuch 99	102	103	105
4 mm	„k“ =	—	0·144	0·103	0·104
3 „	„k“ =	0·226	—	—	—
2 „	„k“ =	0·226	—	0·175	0·103
1 „	„k“ =	—	0·238	—	—

Daraus kann man natürlich nicht mehr als die Grössenordnung für k ableiten — sie mag etwa 0·25 für $p = 0\,(t = \infty)$ betragen; d. h. in der Minute lösten sich in der gasfrei gedachten Wasserhaut bei meinen Versuchen 0·25 des vorhandenen Knallgases, bzw. des vorhandenen Sauerstoffs auf. Setzen wir nun das Volumen des Gefässes = 300 ccm und die Oberfläche der Wasserhaut = der des Platins = 46 qcm (Kugel von 18 mm Radius und 10 cm Rohr von 2 mm Durchmesser), so lösen sich für den qcm Wasserfläche und in der Minute:

$$\frac{0{\cdot}25.300}{46} = 1{\cdot}6 \text{ ccm Sauerstoff}$$

von dem jeweils herrschenden Drucke.

Dieselbe Grösse ist von Bohr direkt für Kohlensäure gemessen worden, und zwar fand derselbe[1]):

t =	0	5	10	20	30	40°
„γ" =	0·132	0·137	0·137	0·135	0·127	0·122 ccm (0°, 760 mm)

während er später[2]) für die Lösegeschwindigkeit der Kohlensäure in Alkohol bei 0° $\gamma = 2{\cdot}375$ ccm beobachtete, alles Werte, die die oben für Sauerstoff gefundenen als durchaus möglich erscheinen lassen, soweit ein solcher Vergleich bei diesen doch voraussichtlich für jedes Gas und jede Flüssigkeit ausgeprägt spezifischen Konstanten überhaupt erlaubt ist.

„Trockene" Versuche.

Die Geschwindigkeit der Knallgaskatalyse durch Platin bei Zimmertemperatur ist somit durch die oben beschriebenen Versuche zurückgeführt auf die der Auflösung von Sauerstoff oder Wasserstoff in dem Wasser, welches sich, durch die Reaktion gebildet, auf dem Platin niederschlägt. Natürlich lag es nun sehr nahe, nach einem Verfahren zu suchen, bei welchem die Wasserschicht vermieden wurde. Anwendung höherer Temperaturen war ausgeschlossen, weil die Versuche dann gar nicht mehr isotherm zu leiten sind, und es wurde deswegen so gearbeitet, dass das Platin selbst auf Zimmertemperatur, seine Umgebung aber kälter gehalten wurde: damit erhält das Wasser auf dem Platin einen höhern Dampfdruck als auf der Glaswand des Gefässes und wird sich deswegen auf dieser niederschlagen. Die Ausführung dieses Gedankens war mit dem Apparat 3 sehr einfach: durch die Platinkugel strömte Thermostatenwasser, während der ganze Apparat in

[1]) Wied. Ann. **86**, 516 (1809).
[2]) Drud. Ann. **1**, 255 (1900).

Eiswasser oder andern Kühlbädern sich befand. Ob freilich dabei das Platin wirklich trocken bleiben würde, war a priori nicht zu sagen — das musste vom Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit zu der Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserdampfes abhängen —, ich halte es auf Grund der unten mitzuteilenden Versuche nicht für absolut sicher, aber für höchst wahrscheinlich.

Das Bild des Reaktionsverlaufs erfährt nun durch diese Versuchsanordnung eine ungeheure Verschiebung: die Geschwindigkeit wächst sehr stark und folgt auch nicht mehr angenähert einem Gesetz der ersten Ordnung. Wenn ich trotzdem in den untenstehenden Tabellen eine „*k*“ nach diesem Gesetz berechnet habe, so ist das nur geschehen, um für die verschiedenen Messungen eine bequem vergleichbare Funktion zu gewinnen. Ich will nun zunächst ohne Diskussion die Ergebnisse der Versuche zusammenstellen.

Gleich die ersten drei Versuchsreihen geben das charakteristische Bild des Reaktionsverlaufs:

Tabelle 17.

Versuch 124, 125, 126. $t_i = 14{\cdot}9°$; $t_a = 2{\cdot}2°$.

t =	0	1	2	3	4	5	6	7	8
p_{124} =	750	686	623	560	499	439	379	324	270
p_{125} =	757	691	632	568	506	445	388	331	276
p_{126} =	762	698	634	571	508	448	388	331	272
„k“$_{124}$ =	—	0·038	0·041	0·043	0·047	0·047	0·050	0·053	0·057

t =	9	10	11	12	13	14	15	16	∞
p_{124} =	219	167	118	76	45	24·5	13·8	—	7·5
p_{125} =	221	168	120	77	46	25	14	9	7·8
p_{126} =	218	164	110	75	46	24	14	—	7·3
„k“$_{124}$ =	0·061	0·067	0·075	0·086	0·100	0·117	—	—	—

Die drei Versuche verlaufen so vollkommen parallel, wie man bei der Unsicherheit der Ablesung (etwa 1 mm in der Sekunde!) nur erwarten kann. Die „*k*“ für 124 stellt deswegen auch die andern beiden dar, und man sieht, dass von einer ersten Ordnung gar keine Rede mehr ist, die „*k*“ steigt bis 90% Umsetzung von 0·038 auf 0·084 um 0·046 oder um 120%.

Gleichzeitig haben sich aber auch sonst einige Abweichungen gegen früher eingestellt: so ist das Wirksamerwerden des Platins durch Stehen im Vakuum vollkommen verschwunden: vor Versuch 120 war eine halbe Stunde lang Vakuum im Apparat, und nach möglichst schnellem Einlassen des Gases (bis zur Messung 30″) ergab sich als Druckabnahme:

Tabelle 18.

t =	0		1		2
p =	735		668		606
Δp =		67		62	= 129 mm

während nach Arbeitenlassen am Gasometer in den obigen Versuchen 127, 125 und 128 mm für 2′ erhalten wurden — also praktisch die gleichen Zahlen.

Lässt man den Versuch nicht wie oben von selbst zu Ende gehen, sondern stellt mittels der Luftpumpe in der oben[1]) benutzten Weise plötzlich niedrigere Drucke her, so ergibt sich ein vollkommener Parallelismus zwischen den entsprechenden Stücken der beiden Versuchsarten, und auch ein Herstellen der höhern Drucke durch plötzliches Auffüllen aus dem Gasometer ändert nichts an dem Gang der Reaktion. Als Beleg diene Versuch 127, $t_i = 15{\cdot}3^0$, $t_a = 2{\cdot}5^0$, im Vergleich mit Versuch 124.

Tabelle 19.

Versuch 124.		Versuch 127.		Versuch 127.	
p	$-\Delta p$	p	$-\Delta p$	p	$-\Delta p$
750		746			
	64		62		
686		684			
	63		62		
623		622			
		Luftpumpe ↓		aufgefüllt ←	
379				387	
	55				55
324				332	
	54				55
270				277	
	51				49
219				228	
			→	aufgefüllt	
118		123		146	
	42		37		42
76		86		104	
	31		29		35
45		55		69	
	20·5		21		27
24·5		34		42	
	10·7		14		18
13·8		20		24	

Wasserstoffüberschuss ändert auch hier wenig am Gang der Reaktion; so ergeben die Versuche 142, 143 und 143a (in einem Apparat wie 3, aber von nahezu doppelt so grossem Volumen, daher die kleineren „k“) (siehe Tabelle 20, Seite 758).

Die Zunahme der „k“ bis 90% beträgt bei 142 (282—157 = 125) 80%, bei 143 (308—182 = 126) 69%, bei beiden mag sie durch die allmähliche Verschlechterung des Platins (142 gegen 143a) ein wenig, aber jedenfalls nicht erheblich zu klein erscheinen.

---

[1]) Seite 742, 743.

Tabelle 20.

Versuch 142. $2H_2 + O_2$			Versuch 143. 499 mm $(2H_2+O_2)$ + 283 mm H_2			Versuch 143a. $2H_2 + O_2$		
t	*p*	*k*	*t*	*p*	*k*	*t*	*p*	*k*
0	776	—	0	779	—	0	788	—
2	723	0·0157	4	705	0·0182	2	740	0·0142
4	672	0·0160	6	669	0·0190	4	689	0·0151
7	595	0·0172	8	631	0·0201	6	640	0·0156
:	:	:	:	:	:	:	:	:
34	107	0·0275	31	357	0·0298	:	:	:
38	74	0·0295	36	332	0·0327	:	:	:
∞	17	—	∞	300	—	∞	26	—

Sauerstoffüberschuss lässt „k“ recht viel stärker zunehmen, wie aus Versuch 130 und 133 hervorgeht (die dazwischen liegenden 131, 132 verliefen wie 130). — Apparat 3. —

Tabelle 21.

Versuch 130. $2H_2 + O_2$			Versuch 133. 584 mm $(2H_2 + O_2)$ 158 mm O_2			
t	*p*	*k*	*t*	*p*	*k*	k_1
0	772	—	0	740	—	—
2	654	0·036	2	598	0·060	0·032
4	545	0·041	4	452	0·074	0·034
:	:	:	:	:	:	:
15	90	0·062	7	238	0·122	0·040
16	67	0·066	8	190	0·155	0·040
∞	—2	—	∞	156	—	—

Die Zunahme beträgt bei 130 (64—36 = 28) 80 % bei 134 (140—60 = 80) 135 %. Berechnet man aber diesen Versuch in anderer Weise, so, dass man die Änderung der Konzentration des Sauerstoffs in Betracht zieht, so erhält man die unter k_1 verzeichneten Werte:

$$k_1 = \frac{1}{t} \cdot \log \left(\frac{p_0 - p_\infty}{p_\infty - p_t} \right)_{O_2}$$

— auf ihre wahrscheinliche Bedeutung will ich unten zurückkommen.

Weiter sei denn noch eine Reihe von Versuchen angeführt über den Einfluss einer mehr oder weniger grossen Temperaturdifferenz zwischen dem Platin und der Umgebung.

Tabelle 22.

Versuch 162 $t_i = 15{\cdot}2^0$, $t_a = 7{\cdot}6^0$. $\varDelta p_{H_2O} = 12{\cdot}8 - 7{\cdot}8 = 5{\cdot}0$ mm.

$t =$	0	1	2	3	4	6
$p =$	764	698	640	582	528	420
$k =$	—	0·040	0·040	0·040	0·042	0·045

t =	8	10	12	14	18	∞
p =	316	225	145	85	31	24
k =	0·051	0·057	0·066	0·077	0·0112	—

Versuch 163 $t_i = 15{\cdot}2^\circ$, $t_a = 0{\cdot}7^\circ$. $\Delta p_{H_2O} = 12{\cdot}8 - 4{\cdot}8 = 8{\cdot}0$ mm.

t =	0	1	2	3	4	6
p =	786	701	620	539	460	319
k =	—	0·051	0·053	0·054	0·060	0·068
t =	8	10	12	14	18	∞
p =	187	98	52	30	—	21
k =	0·083	0·0100	0·0116	0·0138	—	—

Unter Δp_{H_2O} findet sich der Unterschied zwischen den Dampftensionen an dem wärmern und kältern Teil des Apparats. Die Versuche 162 und 163 folgten einander, und 164 und 165, diesen beiden analog, gaben ganz exakt den gleichen Verlauf, so dass bei diesen Versuchen sicher keine Änderung des Platins stattgefunden hat. Einige weitere Versuchspaare gaben Reaktionskurven wie 162 und 163, d. h. die absoluten Werte der k waren grösser bei grösserer Dampfdruckdifferenz zwischen Platin und Glaswand, aber die Zunahme war unabhängig von dieser Differenz und betrug wie hier gegen 100% (162: 0·075—0·040 = 0·035 = 88%; 163: 0·100—0·051 = 0·049 = 96%).

Endlich will ich noch einige Versuche zur Ermittlung des Temperaturkoeffizienten erwähnen, der auch hier, wie bei den „feuchten" Versuchen, nur sehr klein ist. Da es sich im wesentlichen um die Feststellung dieser Tatsache, weniger um eine exakte Messung des Koeffizienten handelte, so werden die folgenden Versuchsreihen genügen, obschon das Platin bei beiden eine dauernd abnehmende Wirksamkeit zeigte.

Tabelle 23.

	Versuch M 50. $t_i = 15$, $t_a = 0$		Versuch M 51. $t_i = 20$, $t_a = 10$		Versuch M 52. $t_i = 15$, $t_a = 0$	
t	p	k	p	k	p	k
0	100		106		99	
1	77.	0·113	85	0·096	88	0·051
2	58	0·119	70	0·090	76	0·055
3	42	0·125	56	0·092	66	0·059
4	28	0·132	33	0·100	57	0·062
	Versuch M 53. $t_i = 15$, $t_a = 0$		**Versuch M 54. $t_i = 20$, $t_a = 0$**		**Versuch M 55. $t_i = 15$, $t_a = 0$**	
0	162		162		165	
1	98	0·218	97	0·223	113	0·164
2	44	0·283	52	0·247	69	0·189
3	14	0·354	26	0·265	37	0·216
4	6	0·356	12	0·326	22	0·219

Auf Grund der Ergebnisse des vorhergehenden Abschnitts war natürlich hier immer mit gleicher Dampfdruckdifferenz gearbeitet worden: t 15°/0°, $\Delta p = 12{\cdot}7 - 4{\cdot}6 = 8{\cdot}1$ mm; t 20°/0°, $\Delta p = 17{\cdot}4 - 9{\cdot}2 = 8{\cdot}2$ mm. Der Temperaturkoeffizient ergibt sich dann aus den anfänglichen Geschwindigkeiten:

Tabelle 24.

M 50 und 52	$k_{\text{Mittel}} = 0{\cdot}086$	$\Delta = 0{\cdot}010 = 12\,\%$ für 5°
M 51	$k = 0{\cdot}096$	
M 53 und 55	$k_{\text{Mittel}} = 0{\cdot}191$	$\Delta = 0{\cdot}032 = 17\,\%$ für 5°
M 54	$k = 0{\cdot}223$	

und somit für eine Temperaturänderung von 1° eine Zunahme der Geschwindigkeit von etwa 3%.

Eine Diskussion des Versuchsmaterials ist ausserordentlich schwierig, denn es geht aus den Messungsergebnissen unzweifelhaft hervor, dass bei der ungeheuren Geschwindigkeit der Reaktion sich eine ziemlich grosse Anzahl von einzelnen Vorgängen einander überlagern, und dadurch das recht unübersichtliche Bild erzeugen.

Die erste Bedingung einer solchen Diskussion ist natürlich die, dass trotz der jetzt recht erheblichen Geschwindigkeiten der Vorgang noch isotherm ist. Aufzuwerfen ist die Frage jedenfalls. Denn eine Überschlagsrechnung aus den Daten der Versuche 124, 125, 126 ergibt, dass anfangs pro Minute 32 cal. entwickelt werden, und das Thermometer in dem abfliessenden Wasser stieg denn auch jedesmal unmittelbar nach Beginn des Versuchs um etwa 0·2°, und hielt sich dann bis gegen Ende desselben auf dieser Höhe. Aber bei dem geringen Temperaturkoeffizienten dürfte eine derartige Differenz, die man freilich aussen an der Oberfläche des Platins merklich höher wird ansetzen müssen, nicht viel ausmachen, und dass sie nicht viel ausmacht, ergibt sich aus den Versuchen 126, Tabelle 17 und 18, sowie aus der Zusammensetzung auf Seite 757. Gleichgültig, ob das Platin unmittelbar aus dem Vakuum kommt — also sicher die Temperatur des Thermostatenwassers hat, oder ob es eine Weile bei 760 mm Druck arbeitet, gleichgültig, ob man plötzlich von hohen zu niedrigen oder von niedrigen Drucken zu hohen übergeht, immer ergaben sich die gleichen Geschwindigkeiten. Es müssen also die etwa vorhandenen Temperaturdifferenzen sich schneller ausgleichen, als die Messung erfolgen kann: und dann können sie nicht gross sein.

Ja es hat sich sogar direkt feststellen lassen, dass eine Erwärmung des Kühlwassers um mindestens 0·17° keine Änderung der Geschwindig-

keit bewirkt. Bei Versuch 127 lies sich die Reaktion zuerst von 747 mm auf 379 mm heruntergehen, hielt diesen Druck eine Zeit lang aus dem Gasometer konstant, und liess dann weiter abnehmen. Dabei zeigten die Drucke und daneben die Temperatur des Kühlwassers ϑ folgenden Gang (vor $t = 0$ Vakuum, $\vartheta = 15{\cdot}30^0$).

Tabelle 25.

t =	0		1		2		3		4		5		6
p =	746		684		622		565		506		451		397
ϑ =		15·50		15·52		15·53		15·50		15·47		15·47°	
Δp =		62		62		57		59		55		54	

t =	. . . .	22		23		24	29
p =	. . . .	375		221		268	216
ϑ =	15·46 . . . . . 15·30		. . . .		15·30°	. . . .	
Δp =			54		53	52	

Obschon die Temperatur um 0·17° während der Pause heruntergegangen ist, schliessen die Δp vollkommen an die vorhergehenden an.

Dagegen ist der Vorgang nicht mehr isotherm, wenn die Geschwindigkeit (bei Apparat 3) 90 mm pro Minute zeigt. Bei Versuch 129 ($t_i = 23{\cdot}5^0$, $t_a = 0{\cdot}5^0$) zeigt sich das für eine — wenn auch mässige — Überhitzung charakteristische Anwachsen der Geschwindigkeit. Vor $t = 0$ im Vakuum:

Tabelle 26.

t =	0		1		2		3		4		5
p =	733		643		547		453		369		295
Δp =		90		96		94		84		74	
ϑ =	23·52	24·10		24·06		24·03		24·03		23·90°	

Auf Grund der Messungen mit plötzlich abgeänderten Drucken scheint es mir nun auch möglich, Aufschluss darüber zu erhalten, ob das Platin wirklich trocken bleibt bei der benutzten Arbeitsweise. Nach dem Gang der Reaktionskurve scheint es ja auf den ersten Blick nicht der Fall zu sein. Denn das ist sicher, dass die Trocknung des Platins, die hier gegenüber den alten „feuchten" Versuchen erreicht ist, die Geschwindigkeit stark erhöht. Nun steigt die Geschwindigkeit im Laufe der trockenen Versuche jedesmal ungeheuer an — also die Annahme liegt nicht fern, dass daran eine zunehmend vollständigere Trockenheit des Platins schuld wäre, und dass diese leicht eintreten könnte, wo zum Schluss bei geringen Drucken weniger Wasser gebildet wird und vom Platin wegdestillieren oder wegdiffundieren muss, das ist durchaus plausibel.

Aber dann müssten die „k" einen andern Gang aufweisen: zuerst kommt das Platin sicher trocken aus dem Vakuum; es müsste also eine enorme Anfangsgeschwindigkeit geben, die bald a conto des Wasser-

beschlages herabsinkt und erst allmählich, wenn infolge der starken Abnahme des Druckes die absolute Menge des pro Minute gebildeten Knallgases wieder sehr klein geworden ist, und damit die anfängliche Trockenheit sich allmählich wieder einstellt, dann erst wieder in die Höhe gehen könnte. Nun ist aber der Gang der Geschwindigkeit innerhalb eines Versuchs nicht im mindesten derart, und ferner arbeitet das Platin ganz gleich schnell, ob es unmittelbar aus dem Vakuum kommt, oder ob es vorher lange Zeit mit dem Gasometer in Verbindung stand — kurz, es scheint mir aus diesen Überlegungen mit Sicherheit zu folgen, dass das Platin tatsächlich trocken bleibt bei der verwendeten Anordnung.

Dem widersprechen allerdings scheinbar die Versuche 162—164 mit verschiedenen Dampfdruckdifferenzen — aber ich glaube weiter unten zeigen zu können, dass der Unterschied dieser Reihen auch einer anderweitigen ungezwungenen Deutung fähig ist.

Man kann aber noch weiter gehen und aus den Versuchen der Tabellen 17—19 allgemein folgern, dass der Zustand des Platins dauernd derselbe ist, unabhängig, ob viel oder wenig oder gar kein Knallgas darüber lagert und pro Minute umgesetzt wird. Das war oben bei der Wasserhaut der „feuchten" Versuche ganz anders: dort liess sich durch die analogen Messungsreihen das Vorhandensein einer Gasbeladung, deren Grösse von den Knallgasdrucken abhängt, höchst wahrscheinlich machen, und diese Annahme einer Gasbeladung erwies sich in bester Übereinstimmung mit allen übrigen Beobachtungen.

Hier muss man nun aus der konstanten Wirksamkeit des Platins schliessen, dass es entweder gar keine Gasbeladung besitzt oder dass es mit konstanter Geschwindigkeit Knallgas umzusetzen vermag, ob davon viel oder wenig mit ihm in Berührung ist. Die Verfolgung der letztern Annahme führt zu keinen übersichtlichen Resultaten. Somit bleibt nur die andere, dass das Platin dauernd gasfrei ist und wir kämen damit auf die ganz im Anfang aufgestellte Theorie zurück, und hätten anzunehmen, dass jetzt die Geschwindigkeit der Auflösung der Gase in einem Medium stattfinde, in dem die Konzentration derselben tatsächlich dauernd gleich Null gehalten wird. Dann wäre zu verlangen, dass die Geschwindigkeit der Auflösung wirklich der Konzentration in der Gasphase proportional sein müsste — und ein Blick auf die ungeheuren Zunahmen, welche das unter dieser Voraussetzung berechnete „k" zeigt, wie ausserordentlich wenig jetzt dieser Forderung vom Experiment genügt wird.

Trotzdem glaube ich, dass diese Voraussetzung dennoch zutrifft

und die benutzte Auffassung der Reaktion als eines Lösevorgangs die geeignetste ist zur Beschreibung selbst dieser anscheinend sehr wenig gefügigen Beobachtungen. Denn es ist bei diesen „trockenen“ Versuchen noch ein Moment hinzugetreten, das bei den „feuchten“ fehlte, und eine ungeheure Komplikation mit sich bringen muss. Bei den älteren Messungen fliesst das gebildete Wasser dauernd in gleichmässig dünner Schicht am Platin herunter, hier verlässt es dampfförmig das Platin und wandert zur äussern Gefässwand. Also vom Platin geht ein Wind von Wasserdampf aus und dieser bläst, ganz grob gesprochen, die herantretenden Gase zurück, um so stärker je stärker die in der Minute gebildete Menge Wasserdampf ist. Nun ist diese ihrem absoluten Betrage nach sehr gross, und damit gewinnt dieser Wind eine solche Stärke, dass er jede dem Vorgang an sich zu Grunde liegende Gesetzmässigkeit zu verdecken im stande ist. Der Wind muss auftreten, sobald überhaupt Reaktion stattfindet, — er hemmt also unmittelbar nach dem Beginne der Umsetzung die weitere Gaszufuhr, und erst wenn ganz allmählich die absolute Geschwindigkeit sinkt, sinkt auch seine Stärke, und die relative Lösungsgeschwindigkeit, unser „k“ kann allmählich den Werten sich nähern, die es ohne diese Gegenbewegung haben müsste.

Also das Steigen von „k“ hat hier einen gänzlich andern Grund als früher; lag es dort in dem Zustande des lösenden Mediums begründet, so wäre es hier durch den Vorgang selbst bedingt, und der Betrag der Zunahme von „k“ musste von Versuch zu Versuch nicht wie dort, mit zunehmenden Anfangsgeschwindigkeiten fallen, sondern es müsste, je stärker der Vorgang einsetzt, auch um so stärker der Zuwachs seiner k ausfallen. Denn je geringer die absolute Geschwindigkeit ist, um so geringer wird die Störung durch den „Wind“ sein, um so weniger werden die im Anfang des Versuchs stark reduzierten k-Werte hinter denen zurückbleiben, die am Ende der Messung, ziemlich frei von dieser Hemmung auftreten.

Eine Prüfung dieser Überlegung lässt sich an dem oben mitgeteilten Material nicht ausführen, die k der obigen Versuche zeigen Zunahmen von 88 bis 120%, die in keiner erkennbaren Beziehnng zur Grösse der Anfangsgeschwindigkeit stehen. Dagegen kann man diese Prüfung ausführen an Versuchen, bei denen künstlich eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit hervorgerufen wurde und auf die ich gleich zurückkommen werde.

Vorher möchte ich nun noch zwei Fragen erledigen. Zunächst wie verhalten sich nicht äquivalente Knallgasgemische? Tabelle 20

zeigt den Reaktionsverlauf bei Wasserstoffüberschuss: vollkommen konform mit dem bei normalem Knallgas. Die Steigerung von „k“ ist etwas geringer, offenbar weil die absolute Geschwindigkeit im Anfang (74 mm in 4′, gegen 104 mm in 4′) geringer ist, damit der Wasserdampfwind geringer wird und „k“ seinem natürlichen Werte sich schon anfangs mehr nähern kann. Kurz der Vorgang ist bei Gegenwart des Wasserstoffüberschusses der gleiche wie bei normalem Knallgas — genau wie bei den „feuchten“ Versuchen.

Anders wenn Sauerstoff im Überschuss ist. Hier gibt (Tabelle 21) die in der üblichen Weise aus der Abnahme der Wasserstoffkonzentration berechnete „k“ eine Zunahme, die alle sonst beobachteten Werte übertrifft, 135 %, während bei den „feuchten“ Versuchen mit Sauerstoff nicht nur nicht die übliche Zunahme, sondern eine bisweilen erhebliche Abnahme von „k“ zu beobachten war. Aber auch diese Diskrepanz ist sehr leicht zu beseitigen. Nach den benutzten Anschauungen muss dasjenige Gas den Gesamtvorgang bestimmen, welches im Platin die Konzentration Null — oder nahe Null in der Wasserphase — besitzt. Löst sich nun Wasserstoff schneller, so ist der Sauerstoff massgebend — und umgekehrt. Nun finden wir bei den „feuchten“ Versuchen leicht verständliche Resultate unter der Annahme, dass bei Sauerstoffüberschuss auch dieser derjenige ist, der sich schneller löst. Das wird aber nicht mehr der Fall sein, wenn der Wasserstoff soviel schneller löslich ist, dass das Produkt $(k \,.\, C)_{2H_2}$ auch dann noch grösser als $(kC)_{O_2}$ ist, wenn mässige Überschüsse, ja vielleicht wenn erhebliche Überschüsse von Sauerstoff vorhanden sind, wenn C_{O_2} erheblich grösser als C_{2H_2} ist. Nimmt man also an, dass die k_{H_2}, die Geschwindigkeitskonstante der Lösung von Wasserstoff in Platin erheblich grösser ist, als die betreffende Grösse für Sauerstoff, so wird auch bei Sauerstoffüberschüssen der gelöste Sauerstoff momentan verbrannt, *seine* Konzentration im Platin wird Null bleiben, und *seine* Konzentration in der Gasphase ist auch in diesem Falle für die Gesamtgeschwindigkeit massgebend.

Rechne ich nun demgemäss mit der Abnahme der Konzentration des Sauerstoffs, so erhalte ich die Werte unter k_1 in der Tabelle 21; diese haben zunächst nahezu denselben Anfangswert wie die für normales Knallgas, und zweitens zeigen sie nur ein sehr mässiges Ansteigen (25 %). Der erste Umstand entspricht der Annahme, dass es sich in beiden Fällen um denselben Vorgang — Lösung von Sauerstoff — handelt, der zweite der auch bei den feuchten Versuchen beobachteten Tatsache, dass das sauerstoffreiche Gas die Diffusion erschwert,

und wenn auch hier kein Fallen, so doch eine unvergleichlich viel geringere Zunahme der k hervorruft als bei normalem Knallgas.

Somit würden auch bei „trockenen" Versuchen alle beobachteten Erscheinungen vortrefflich in den Rahmen der benutzten Vorstellungsweise hineinpassen — bis auf eine einzige, der nicht so ganz leicht ein passender Platz zugewiesen werden kann. Das ist die aus der Zusammenstellung auf Seite 758 sich ergebende Tatsache, dass die Geschwindigkeit recht erheblich steigt, mit steigender Differenz der Innen- und Aussentemperatur. Das erweckt natürlich zunächst den Eindruck, als wäre das Platin nicht absolut trocken: je höher die Temperaturdifferenz, um so höher ist die Tendenz des Wasserdampfes nach aussen zu diffundieren, um so grösser wäre dann seine Destillationsgeschwindigkeit, und um so dünner die auf dem Platin auch jetzt noch vorhandene Wasserhaut. Diese Auffassung scheint sehr plausibel auch als Erklärung für den Verlauf von „k" während der einzelnen Versuche: die Annahme einer anfangs dickern, später dünnern Wasserschicht tritt an Stelle der oben benutzten, von dem durch den wegdiffundierenden Wasserdampf erzeugten Gegenwind.

Aber dieser Auffassung widerspricht einmal die Tatsache, dass zwar der absolute Wert von k sich ändert mit der Temperaturdifferenz, nicht aber der Gang, den k in jedem einzelnen Versuche zeigt. Dieser bleibt ungeändert in den beiden (bzw. vier) oben erwähnten Versuchen 162 und 163 (und 164 und 165). Ebenso in einigen nicht mitgeteilten, von denen ich ein Paar mit $t_i = 20$, $t_a = 10$, bzw. 0^0 hervorheben möchte, bei welchen die Dampfdruckdifferenz einmal 8·2, das andere Mal 12·8 mm betrug.

Diese Tatsache ist schwer vereinbar mit der Auffassung, dass eine dünne Wasserhaut auch jetzt noch auf dem Platin liegt: denn die Ursache, die sie unmöglich zu machen strebt, die Dampfdruckdifferenz des Wassers, steigt von Versuch 162 zu 163 auf den doppelten Wert — und das müsste sich zweifellos im Gang von „k" ausdrücken.

Noch stärker aber, glaube ich, spricht gegen das Vorhandensein der Wasserschicht die Tatsache, dass das Platin unmittelbar aus dem Vakuum kommend ebenso schnell arbeitet, wie wenn es längere Zeit mit dem Gasometer in Verbindung war — doch das habe ich oben schon ausgeführt.

Ich glaube deswegen eine mehr oder weniger dünne Wasserhaut nicht als Grund für die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Temperaturdifferenz in Anspruch nehmen zu sollen. Ich halte es vielmehr für wahrscheinlicher, dass die geringere oder grössere Konzen-

tration des Wasserdampfes die Ursache ist, welche die Diffusion mehr oder weniger stark hemmend die Unterschiede der Geschwindigkeiten hervorbringt. Dass freilich eine Wasserdampfkonzentration von einigen Millimetern die Diffusion des Knallgases, dessen Druck bis zu einer Atmosphäre beträgt, beeinflussen soll, ist schwer einzusehen; aber es kommt bei der grossen Gesamtgeschwindigkeit zweifellos nicht die am Manometer abgelesene Knallgaskonzentration in Betracht, sondern die in der Nähe des Platins, wo es mit dem mehr oder weniger konzentrierten Wasserdampf vermischt, wohl auch in höherm Masse von ihm beeinflusst werden kann.

Immerhin lässt sich gegen diese Auffassung einiges einwenden; vielleicht ist es zweckmässiger, statt an einen hemmenden Diffusionswind des Wasserdampfes an eine mehr oder weniger dichte Schicht weniger lebhaft bewegten Dampfes über dem Platin zu denken, eine Annahme, die zu ähnlichen Folgerungen führt wie jene. Ja vielleicht ist doch eine Schicht flüssigen Wassers für die beobachteten Erscheinungen als Ursache in Anspruch zu nehmen, so schwierig es ist, unter dieser Voraussetzung die momentane Anpassung des Platins an die darüber lagernden Knallgasdrucke zu verstehen — kurz, eine durchaus eindeutige Entscheidung zugunsten der einen oder der andern Auffassung erscheint mir kaum möglich — und im Grunde genommen unnötig, da alle ungefähr zu den gleichen durch die Versuche verifizierten Folgerungen führen.

„Vergiftungs"-Versuche.

Nun müssten aber alle diese Komplikationen vermeidbar sein, wenn es gelänge, den Vorgang so langsam zu leiten, dass eine gleichmässige Zusammensetzung der Gasphase, ein Wegfallen jeder Entmischung und der damit verbundenen Verarmungserscheinungen vermieden bliebe. Der gebräuchlichste Weg, um hierzu zu gelangen, wäre der, dass man mit der Temperatur heruntenginge — das verbietet sich von selbst. Ein anderer, dass man die Konzentration der reagierenden Stoffe klein wählte, ein Verfahren, das bei hinreichend empfindlichen Manometern bei Zimmertemperatur sogar vollständig unterhalb der Tension des Wasserdampfes, also sicherlich mit Ausschluss flüssigen Wassers zu arbeiten gestatten würde. Aber auch so darf man kaum hoffen, einfachere Ergebnisse zu erhalten, denn selbst die absolute Geschwindigkeit ist so ausserordentlich wenig von der Konzentration des Knallgases abhängig, dass die ganzen Erscheinungen zweifellos sehr wenig verändert an dem empfindlicheren Manometer wieder gefunden werden würden.

Glücklicherweise aber gibt es in diesem speziellen Falle noch ein besonderes Mittel, um die Geschwindigkeit herabzusetzen: die „Vergiftung" des Platins. Faraday[1]) hat zuerst gezeigt, dass Platin das Knallgas nur katalysiert, wenn es sehr sauber ist, Bredig hat dann mit seinen Mitarbeitern[2]) die Hemmungen eingehend gemessen, welche die Wasserstoffsuperoxydzersetzung durch kolloidales Platin bei Gegenwart der verschiedensten Zusätze, „Gifte", erfährt, und Ernst[3]) hat die analogen Beobachtungen am Knallgas angestellt.

Nun ist allerdings diese Methode der Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit eine nicht unbedenkliche. Abgesehen von der zu erwartenden praktischen Schwierigkeit, reproduzierbare und definierte Vergiftungen an dem festen Blech zu erzeugen, kommen noch zwei ernstere Bedenken: einmal kann die Vergiftung derart erfolgen, dass ein Teil der Oberfläche des Platins vollkommen unwirksam gemacht wird, und ein anderer gar nicht beeinflusst; dann hätte die Operation keinen andern Erfolg als eine Verkleinerung der Platinkugel oder eine Vergrösserung des Gefässes — aber sie würde, wenn auch ohne Nutzen, so doch auch ohne Schaden sein, da man an der nur quantitativen Änderung der Geschwindigkeit das Vorhandensein dieser Art der Vergiftung leicht würde erkennen können. Aber schliesslich kann auch durch eine ganz gleichmässige Vergiftung, über deren Wesen wir ja gar nichts wissen, eine völlige Veränderung des gesamten Vorgangs eintreten — und dann liegt die Gefahr vor, dass man den so veränderten Vorgang für den ursprünglichen hält, und zu falschen Schlüssen von jenem auf diesen verleitet wird.

Immerhin war die Vergiftung das einzige Mittel, das noch ein weiteres Vordringen beim Studium der Reaktion möglich erscheinen liess, und es wurden deswegen eine Anzahl wenigstens orientierender Versuche vorgenommen.

Angestellt wurden dieselben im Apparat 4, und die Gifte, die ausprobiert wurden, waren Jod, Schwefelwasserstoff und Nitrobenzol. Alle drei wurden in der Weise verwendet, dass das Platin vor dem Versuch in sehr verdünnten wässrigen Lösungen derselben gebadet, dann mit Wasser abgespült und in den Apparat eingesetzt wurde. Von Jod wurde auch einige Male eine mehr oder weniger starke und mit mehr oder weniger Jodkalium versetzte Lösung auf den Boden des Reaktionsgefässes gebracht, und dann durch Stehen im Vakuum dem Joddampf Gelegenheit gegeben, auf das Platin zu wirken.

---

[1]) Ostwalds Klassiker **87**, 1—35. [2]) Siehe Seite 745. [3]) Siehe Seite 727.

Dies letzte Verfahren ergab nur ganz undefinierte Resultate, meist unregelmässig zunehmende Vergiftung während des Versuchs. Auch die Versuche mit Schwefelwasserstoff waren nicht einwandfrei: es trat eine dauernde Verbesserung, Erholung des Platins offenbar durch Verbrennung des Schwefelwasserstoffs ein.

Nitrobenzol hingegen gab leidlich reproduzierbare und annähernd gleichbleibende Verzögerungen, die aber ganz zweifellos der oben erwähnten Kategorie zugehören, in der eine lokale vollständige Vergiftung stattgefunden hat, während der Rest des Platins unbeeinflusst den Vorgang ganz nach dem frühern Schema verlaufen lässt: die nach der ersten Ordnung berechneten „k"-Werte steigen bis 90% Umsatz nahezu auf ihren doppelten Wert, und dabei ist es gleichgültig, ob man die Reaktion allmählich bis zu Ende verlaufen lässt, oder von hohen zu niedrigen Drucken plötzlich übergeht — gerade wie es sich bei dem „trockenen", nicht vergifteten Platin gezeigt hatte.

Nur die Versuche, bei denen die Vergiftung durch Baden in wässriger Jodlösung (etwa $^1/_{5000}$-norm. J) geschah, gab einigermassen definierte Resultate, die gegen die frühern einen Fortschritt darstellten. Allerdings reproduzierbar war die Vergiftung auch hier nicht, halbstündiges Baden in der genannten Lösung rief im allgemeinen eine Herabsetzung der Anfangsgeschwindigkeit auf etwa die Hälfte hervor — aber hier und da auch einmal eine fast vollständige Aufhebung der Wirksamkeit, und einmal eine gegen die des unvergifteten Platins noch erhöhte Geschwindigkeit. Aber die einmal erreichte Vergiftung hielt sich leidlich konstant während mehrerer Versuche, so dass man mit den Ergebnissen derselben wohl operieren kann.

Diese Messungen gaben nun ganz das gleiche Bild, wie die zuerst besprochenen „nassen" Versuche; die „k" steigt bis 90% Umsetzung um etwa 20% ihres Anfangswertes.

So ergab beispielsweise Versuch M 44 ($t_i = 15^0$, $t_a = 0^0$):

Tabelle 27.

t =	0	1	4	8	12	17	22	29	37	47
p =	761	737	673	585	507	422	341	247	165	90
k =	—	0·0139	0·0133	0·0143	0·0147	0·0151	0·0158	0·0168	0·0173	0·0176

Die Zunahme von „k" beträgt $0·0180 - 0·0139 = 0·0041 = 29\%$, nun beginnt aber der unmittelbar folgende Versuch M 45 mit:

t =	0	1	4	8
p =	766	741	669	577

Das ist mit einer rund 10% grössern Geschwindigkeit als der vorige, und die Zunahme von „k" ist daher auf etwa 20% zu reduzieren.

Ein anderer Versuch, der mit $k = 0\cdot0262$ begann, zeigte eine Zunahme bis $k = 0\cdot0337$, das sind 29%, ein dritter mit $k = 0\cdot0357$ gab bei 90% Umsetzung $k = 0\cdot0561$, also ein Plus von 57%, und die Versuche mit noch stärkerer Wirksamkeit des Platins gaben im Apparat 4 $k = 0\cdot077$ mit einer Zunahme von 107% (der durch Baden beschleunigte Versuch) oder 0·049 mit einer Zunahme von 100% (ohne Vergiftung).

Dieses Parallelgehen der Zunahme von „k" mit dem Anfangswert derselben Grösse spricht sehr zu Gunsten der oben bei den Versuchen mit „trockenem" unvergifteten Platin herangezogenen Vorstellung, dass der bei grosser absoluter Geschwindigkeit stärkere, bei geringer kleinere Gegenwind des von Platin wegdiffundierenden Wasserdampfes der Grund sei für das Steigen von „k" in den einzelnen Versuchen, oder richtiger, für sein Zurückbleiben hinter seinem wahren Werte im Gebiete der grossen Drucke und grossen absoluten Geschwindigkeiten. Dass bei immer stärker „vergiftetem" Platin das Zunehmen von „k" auf Null zurücksinken würde, ist nach obigen Zahlen kaum zu bezweifeln, es ist aber leider nicht gelungen, einen derartigen Versuch zu realisieren, da die Wirksamkeit des stark vergifteten Platins von Versuch zu Versuch immer stark schwankte. Allenfalls kann man ein Versuchspaar in diesem Sinne verwenden, wenigstens wenn man, um der starken dauernden Änderung des Platins Rechnung zu tragen, die „k" immer von einer Messung zur andern nicht vom Anfang des Versuchs an berechnet.

Tabelle 28.

Versuch M 31.

$t =$	0	1	2	3	· · · ·	63	68	73	78	83	93
$p =$	760	749	738	727·7		342·0	324·1	308·0	292·8	279·2	255·3
$k =$		0·0063	0·0064	0·0061	· · · ·		0·0047	0·0044	0·0044	0·0041	0·0038

Versuch M 32.

$t =$	95	97	100
$p =$	760	749	735·5
$k =$	0·0032	0·0028	

Der zweite Versuch setzt mit einem k ein, dessen Differenz gegen das letzte von 31 nicht viel mehr beträgt, als die Abnahme der k von einer Messung zur andern: also die „k" ist für geringe Drucke nicht erheblich grösser, als für grosse Drucke, der Versuch würde bei ungeändertem Platin fast genau nach einer Gleichung der ersten Ordnung verlaufen sein[1]).

---

[1]) Ein Versuch, der nach der sonst benutzten Art der Berechnung eine Zunahme der „k" um 27% ergab, etwa Versuch 99 (Seite 746), würde, in dieser Weise berechnet, folgendes Bild liefern:

Es würde naturgemäss interessant gewesen sein, die verschiedenen Messungen, die zur Aufklärung des Reaktionsverlaufs am feuchten Platin geführt haben, auch hier zu wiederholen; allein das hätte an Arbeitsaufwand mindestens den zehnfachen gekostet wie dort, da bei der Veränderlichkeit des vergifteten Platins nur ein sehr kleiner Bruchteil aller Versuche unter hinreichend konstanten Bedingungen würde verlaufen sein, um zur Berechnung verwendbar zu erscheinen, und so verlockend es wäre, nähere Aufschlüsse über die „Vergiftung" des Platins zu erhalten, so glaubte ich nicht, dass das Problem diesen ausserordentlichen Arbeitsaufwand lohnen würde.

Freilich bringen ohne diese weitgehende Ausgestaltung die Vergiftungsversuche auch für die nicht vergifteten nicht diejenige Aufklärung, zu deren Erreichung sie unternommen wurden. Aber das kann man, scheint mir, doch mit Sicherheit aus ihnen ableiten, dass, je langsamer der Absolutwert der Geschwindigkeit wird, umso mehr diese sich dem Idealfalle einer Reaktion erster Ordnung nähert, und insofern sind sie eine wertvolle Stütze für die Anschauung, dass nur die durch die zu grosse Geschwindigkeit der Reaktion hervorgerufenen Verarmungserscheinungen und dergl. der Grund sind, warum bei den „trockenen" Versuchen die Wirklichkeit sich so sehr weit von diesem Idealfall entfernte.

Die im vorstehenden entwickelte Theorie der Knallgaskatalyse habe ich im Verlauf der mitgeteilten Versuche entwickelt, die, mit Ausschluss der Vergiftungsversuche, bis Sommer 1901 beendet waren, während diese in den Osterferien 1902 ausgeführt wurden; sie ist übrigens in ihren Grundzügen bereits auf meinen Vorschlag von Ernst[1]) zur Deutung seiner Messungen über die Knallgaskatalyse durch kolloidales Platin verwendet worden. Nun ist kürzlich eine sehr bemerkenswerte Arbeit von Brunner[2]) erschienen, „Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen", die, ihrem Titel gemäss, ein sehr ähnliches Thema, wenn auch erheblich umfassender, behandelt. Brunner zerlegt, einem

t =	0		2		4		6		10	. . . .
p =	766·6		727·8		690·5		655·1		587·8	. . . .
k =		0·0117		0·0117		0·0119		0·0120		

t =	26		30		35		40		45	∞
p =	374·8		332·7		286·2		246·2		210·0	25·2
k =		0·0141		0·0142		0·0144		0·0155		

also diese „k" ist bei $p_t - p_\infty = 250$ mm schon um 23 % grösser als im Anfang.

[1]) Diese Zeitschr. **37**, 472 (1901).

[2]) Dissertation, Göttingen 1903.

Gedankengange von Nernst folgend, eine heterogene Reaktion in drei Phasen: 1. Übertritt von Stoffen durch die Grenzfläche, 2. Chemische Reaktion in einer der beiden Phasen, 3. Diffusion von Stoffen zur Grenzfläche und von ihr weg. Für den Vorgang 1 wird angenommen, dass er immer mit praktisch unendlich grosser Geschwindigkeit sich vollzieht; der Verlauf der heterogenen Reaktion wird also bedingt sein durch das Verhältnis von 2 zu 3; daraus ergeben sich zunächst zwei Grenzfälle: im einen wird die chemische Reaktion so langsam sein, dass nicht nur in der Grenzfläche selbst, sondern auch innerhalb der gesamten beiden Phasen stets das Verteilungsgleichgewicht herrscht — ein Fall, der von Heinrich Goldschmidt realisiert worden ist[1] —. Die andere Grenze wird erreicht, wenn die chemische Reaktion unendlich schnell ist gegenüber der Geschwindigkeit der Diffusion. Es muss dann die Gesamtgeschwindigkeit der chemischen Reaktion, die gemessen wird, identisch werden mit der physikalischen Geschwindigkeit der Diffusion, die der verbraucht werdende Stoff von der Grenzfläche bis zu einer ihr parallelen Fläche erleidet, in welcher seine Konzentration eben infolge der unendlich grossen chemischen Reaktionsgeschwindigkeit dauernd auf dem Werte Null gehalten wird. Diese Anschauung wird an einer grossen Anzahl von Beispielen erörtert, und es ist frappant, wie gewisse anscheinend durchaus unzusammenhängende Dinge (z. B. Auflösung von Magnesium in Säuren, von Magnesiumhydroxyd in Säuren und von Benzoesäure in Wasser) nicht nur auf ein und dasselbe Prinzip, sondern sogar auf ein und dasselbe Einzelphänomen, in diesem Beispiel die Diffusion von Benzoesäure in Wasser, zurückgeführt werden.

Man sieht, dass dieser Gedankengang in sehr naher Beziehung steht zu dem, der uns oben zu einer übersichtlichen Darstellung der Versuchsergebnisse führte. Nur geht, was sich besonders an den „feuchten" Versuchen leicht einsehen lässt, die Brunnersche Anschauungsweise insofern noch weiter, als sie das, was ich oben als Lösevorgang bezeichnet habe, wiederum in zwei Teilvorgänge zerlegt,

[1]) Diese Zeitschr. **31,** 234 (1899). Übrigens gibt es ausser diesem noch mehrere derartige gut durchgemessene Fälle: Löwenherz, Verseifung von Essigsäurephenylester (ganz wie Goldschmidt, loc. cit.), Diese Zeitschr. **15,** 393 (1894). — H. Goldschmidt, Farbstoffbildung mit Diazobenzolsulfosäure als Bodenkörper, Ber. d. d chem. Ges. **32,** 370 (1899). — Bodenstein, Bildung von H_2S aus H_2 und gesättigtem S-Dampf (Diese Zeitschr. **29,** 315. 1899). — Schliesslich gehören sicherlich auch meine Beobachtungen über die Knallgasvereinigung an Porzellanwänden (Diese Zeischr. **29,** 665. 1899) hierher — nur konnte ich dort natürlich nicht die Geschwindigkeit an der Porzellanwand ohne die Gasphase für sich messen.

den unendlich schnell erfolgenden Übertritt aus der Gasphase durch die Grenzfläche zwischen Gasphase und Wasserhaut und die mit mässiger Geschwindigkeit erfolgende Diffusion in der Wasserschicht, von ihrer äussern Grenzfläche zu der zwischen Wasser und Platin, wo die Konzentration der Gase im idealen Falle dauernd die Konzentration Null haben sollte. Ausser dieser Zerlegung des Lösevorgangs bleiben auch unter Verwendung dieser Vorstellungsweise alle die beschriebenen Phänomene und Überlegungen bestehen, nur ist eben die gemessene Geschwindigkeit nicht mehr die Lösegeschwindigkeit, sondern die des zweiten Teilvorgangs der Auflösung, der Diffusion innerhalb der Wasserhaut.

In einem Punkte führt sie allerdings für die „feuchten" Versuche noch weiter, insofern sie den Vergleich der aus meinen Versuchen ableitbaren absoluten Geschwindigkeit der Diffusion des Sauerstoffs in Wasser mit anderweit gemessenen Grössen gestattet. Für die „Lösegeschwindigkeit" war das nicht möglich, da diese für Sauerstoff nicht gemessen worden ist — und wird vielleicht auch überhaupt unmöglich sein, weil diese Grösse nach Brunner eine subjektive, von der Apparatform, Rührgeschwindigkeit und dergleichen abhängige ist. Allerdings ist die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs, soviel ich in der Literatur finden konnte, auch nicht selbst gemessen worden. Aber Wroblewski[1]) hat die betreffende Grösse für Kohlensäure gemessen und findet, dass pro Sekunde bei 12° durch einen Querschnitt von 1 qcm und über 1 cm hin 0·000022—28 ccm (0° 760 mm) Kohlensäure diffundieren. Stefan[2]) hat mit einer wesentlich einfachern Versuchsanordnung dieselbe Grösse zu 1·4 ccm für den Tag bestimmt; für die Minute — meine Zeiteinheit — gibt die erstere Messung 0·0015, die letztere 0·0010; Wroblewskis Methode neigt zu zu grossen, Stefans zu zu kleinen Ergebnissen, man wird also 0·0012 mit sehr grosser Sicherheit als den gesuchten Wert für Kohlensäure bezeichnen können. Aus Versuchen von Exner[3]) folgt nun nach Stefan mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass allgemein die Diffusionsgeschwindigkeit von Gasen auch in lösenden Flüssigkeiten der Quadratwurzel aus ihrem Molekulargewicht umgekehrt proportional ist — Exner hat es unter seinen

---

[1]) Wied. Ann. **4**, 268 (1878).

[2]) Ber. d. Wiener Akad. (math.-nat. Klasse) **77**, **II**, 371 (1878).

[3]) Ebenda 70 II. 465 (1874). Es ist bemerkenswert, dass alle diese ältern Messungen der Diffusionsgeschwindigkeit unter der stillschweigenden Voraussetzung gemacht sind, dass der Übertritt des Gases durch die Grenzfläche unendlich schnell erfolgt, derselben, die Brunner mit so viel Erfolg verwandt hat.

eigenartigen Versuchsbedingungen für Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure nachgewiesen —. Damit würde die gesuchte Zahl für Sauerstoff $0{\cdot}0012 . \sqrt{\frac{44}{32}} = 0{\cdot}0014$.

Bei meinen „feuchten" Versuchen würde nun die Geschwindigkeit gemessen worden sein, mit welcher der Sauerstoff von der Grenzschicht Gas-Wasser zu der Wasser-Platin diffundiert, und diese würde, wenn an der letztern die Konzentration null wirklich herrschte, etwa 1·6 ccm Sauerstoff für die Minute und für 1 qcm Fläche betragen[1]).

Aus dem auf Seite 739 mitgeteilten Versuch 159 lässt sich nun mit recht erheblicher Sicherheit die Dicke der bei meinen Messungen wirklich vorhandenen Schicht berechnen. Die Geschwindigkeit beginnt bei horizontal gestelltem Platin mit fast genau derselben Geschwindigkeit, wie der Apparat bei vertikal gestelltem Platin zeigt, also die Schicht hat im ersten Augenblick die bei den gewöhnlichen Versuchen übliche Dicke; nun arbeitet der Apparat und es sammelt sich Wasser auf dem Platin, und zwar beträgt die Druckabnahme:

Tabelle 29.

von 36′ 35″ — 38′ 35″	32·2 mm	
„ 38 35 — 39 10	8·8 „	(interpoliert)
„ 39 10 — 43 10	58·6 „	
„ 43 10 — 43 50	9·3 „	„
„ 43 50 — 47 50	54·8 „	
„ 47 50 — 48 40	10·8 „	„
„ 48 40 — 52 40	51·5 „	
„ 52 40 — 53 25	9·4 „	„
	Summa: 235·4 mm	

Diese 235·4 mm entsprechen bei 50 ccm Gefässvolum einem Gewicht von 0·008 g und daher bei 8·04 qcm Querschnitt des Platins einer Schicht von 0·001 cm Wasser. Diese Zunahme der Schichtdicke hat die Geschwindigkeit von 66 mm pro 4′ auf 49 mm pro 4′ heruntergesetzt[2]); ist daher x die ursprüngliche Schichtdicke, so folgt:

$$x + 0{\cdot}001 : x = 66 : 49,$$

und daraus $x = 0{\cdot}003$ cm.

[1]) Siehe Seite 755.

[2]) Durch die Abnahme der absoluten Geschwindigkeit von 66 auf 49 wurde bei den gewöhnlichen „feuchten" Versuchen die „k" noch durchaus nicht beeinflusst: Das beweist, dass die am Platin noch nicht verbrannte Gasmenge bei beiden Geschwindigkeiten noch den gleichen Wert besitzt, und deswegen die oben ausgeführte Rechnung nicht stören kann.

Aus der Geschwindigkeit 1·6 ccm und der Schichtdicke 0·003 cm berechnet sich eine Diffusionsgeschwindigkeit von:

$$\frac{1{\cdot}6 \times 0{\cdot}003}{1} = 0{\cdot}0048 \frac{\text{ccm}}{\text{cm.Minute}}.$$

Oben wurde aus den direkten Messungen abgeleitet 0·0014. Also die Zahl aus meinen Versuchen ist merklich zu gross: das muss sie sein, denn meine Wasserschicht ist, so dünn sie ist, nicht in Ruhe, sondern infolge des Vorgangs selbst in lebhafter Konvektion, und damit wird die Diffusion scheinbar erhöht, genau wie das z. B. bei Wroblewskis ersten Messungen[1]) ebenfalls sehr störend hervortrat.

Für die „feuchten" Versuche gestattet also der Brunnersche Gedankengang einen erfolgreichen Vergleich der gemessenen Geschwindigkeit mit anderweit bestimmten Diffusionskonstanten. Für die „trockenen" führt er ebenfalls zu interessanten Schlüssen: es soll der Durchtritt des Gases durch die Grenzfläche Gas-Platin äusserst schnell erfolgen; anderseits kann für die Diffusion im Platin nur eine unmessbar kurze Strecke in Frage kommen, da die Geschwindigkeit der Diffusion im Platin nur sehr gering ist[2]) und die Geschwindigkeit meiner Messungen ausserordentlich gross. Daraus folgt, dass hier beide Vorgänge nahezu momentan verlaufen müssen — und dass die Hemmung derselben eben nur auf Anhäufung oder Bewegung des entstehenden Wasserdampfes, Verarmungserscheinungen und dergl. zurückzuführen ist.

Dass bei „vergiftetem" Platin dann höchstwahrscheinlich eine Schicht von Platinjodür oder dergl. vollkommen an Stelle der Wasserschicht der „feuchten" Versuche tritt, ist schliesslich ein Schluss, der mit und ohne Anwendung der Brunnerschen Anschauungen aus dem Versuchsmaterial leicht gezogen werden kann.

Wollte man nun auf Grund der besprochenen Messungen und Überlegungen die Frage beantworten, worauf denn nun eigentlich die ungeheure katalytische Wirkung des Platins bei der Knallgasvereinigung zurückzuführen ist — ob auf eine chemische Verbindung zwischen einem der gelösten Gase oder beiden und dem Platin, oder auf eine dissociierende Kraft, die das Platin speziell dem Wasserstoff gegenüber geltend macht[3]), oder auf welche Gründe sonst etwa — so ergibt der Versuch, dass das ganz unmöglich ist. Ja man muss auf Grund des

---

[1]) Wied. Ann. **2**, 481 (1877) gegen **4**, 268 (1878).

[2]) Vergl. Seite 736.

[3]) Hoitsema, Diese Zeitschr. **17**, 1 (1895). — Winkelmann, Drude, Ann. **6**, 104 (1901).

mitgeteilten Materials sogar leider schliessen, dass die Hoffnung, durch derartige kinetische Messungen mehr über das Wesen des Vorgangs im Platin selbst zu erfahren, so gut wie vollständig aufgegeben werden muss, eben weil die Geschwindigkeit desselben so enorm gross ist, dass sie schwerlich jemals wird gemessen werden können.

Aber ausser der Knallgasvereinigung werden ja noch unzählige andere Vorgänge durch Platin beschleunigt, und Knallgas wieder wird wohl durch alle andern Metalle ebenfalls katalysiert — also durch Vermehrung des Versuchsmaterials nach beiden Richtungen, die übrigens bereits begonnen worden ist, kann man doch wohl hoffen, näher in den Charakter dieser für die Wissenschaft wie für die Technik gleich interessanter Phänomene einzudringen.

Eine Zusammenstellung der in der vorliegenden Untersuchung gewonnenen Resultate ergibt etwa folgendes:

1. Kompaktes Platin katalysiert, wenn hinreichend rein, Knallgas schon bei Zimmertemperatur mit einer wegen ihrer Grösse eben noch messbaren Geschwindigkeit.

2. Dabei bildet sich bei gleicher Temperatur des Platins und seiner Umgebung natürlich ein Beschlag von flüssigem Wasser auf dem Platin. Die Geschwindigkeit des Vorgangs lässt sich unter diesen Bedingungen ungefähr durch eine Gleichung der ersten Ordnung darstellen. Eine Annahme, dass die Geschwindigkeit der Lösung des Sauerstoffs (in Ausnahmefällen des Wasserstoffs) in dieser Wasserhaut der gemessene Vorgang ist, welchem mit einer nahezu unendlich grossen Geschwindigkeit die Verbrennung der gelösten Gase am oder im Platin selbst folgt, lässt die annähernde Gültigkeit dieses Gesetzes sowie alle beobachteten Abweichungen plausibel erscheinen.

3. Hält man das Platin wärmer als seine Umgebung, so bleibt dasselbe trocken. Die Geschwindigkeit wird hierdurch ganz ausserordentlich erhöht, und eine Deutung der nunmehr erheblich komplizierteren Erscheinung lässt sich jetzt am besten durch die Annahme erbringen, dass die gemessene Geschwindigkeit die der Auflösung von Sauerstoff in Platin ist, dass diesem Vorgang wiederum eine sehr schnelle Vereinigung der Gase im Platin folgt, und die aus diesen Voraussetzungen sich ergebende Form der Reaktionskurve — wiederum eine Gleichung der ersten Ordnung — in sehr hohem Masse modifiziert wird durch die Gegenströmung des vom Platin wegdiffundierenden Wasserdampfes.

4. Die Geschwindigkeit des Vorgangs lässt sich, da die Abhängig-

keit von der Konzentration sowohl wie von der Temperatur sehr gering ist, durch Änderung dieser beiden nicht erheblich verringern. Es wurden deswegen „Vergiftungs"-Versuche angestellt, die bei Anwendung von Jod als „Gift" leidlich definierte Resultate ergaben. Die Geschwindigkeit sinkt dadurch und die Reaktionskurve nähert sich mit steigender Vergiftung in immer höherem Masse der der ersten Ordnung — in Übereinstimmung mit den obigen Annahmen.

5. Eine Anwendung der von Brunner (Dissertation Göttingen 1903) mit Erfolg in andern Fällen vorgenommenen Zerlegung des Lösungsvorgangs in zwei Teile — den unendlich schnell erfolgenden Übertritt durch die Grenzfläche und die Diffusion in dem zweiten Medium, bis zur Stelle des Verbrauchs — lässt sich auch hier auf die „feuchten" Versuche übertragen. Man erhält dann eine Diffusionskonstante von Sauerstoff in Wasser, welche von der direkt, von anderer Seite, gemessenen in dem infolge der Konvektion bei meinen Versuchen zu erwartendem Sinne abweicht.

6. Die Frage, worauf das Wesen der katalytischen Beschleunigung im Platin zurückzuführen ist, lässt sich, da der Vorgang im Platin viel zu schnell verläuft, auf Grund der Messungen nicht beantworten. Versuche mit andern durch Platin beschleunigten Vorgängen, sowie mit Anwendung anderer Katalysatoren auf Knallgas können hier voraussichtlich zu weiteren Aufklärungen führen.

Ich kann diese Mitteilung nicht schliessen ohne auch hier meinen aufrichtigen Dank Herrn Dr. Mittasch auszusprechen, der einen grossen Teil der Versuche, besonders die mit „vergiftetem" Platin, mit bekanntem Geschick und Eifer ausgeführt hat.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut.

Zur Systematik und Theorie gekoppelter Oxydations-Reduktionsvorgänge.

Von

R. Luther und N. Schilow.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Das Studium des zeitlichen Verlaufs chemischer Reaktionen, das auf Wilhelmy, Guldberg und Waage, sowie Harcourt und Esson zurückgeht, aber erst durch die Untersuchungen van't Hoffs, Ostwalds und ihrer Schüler einen erneuten Aufschwung nahm, hat sich naturgemäss zunächst auf die Auffindung typisch einfacher Fälle und auf die Herausschälung idealer Grenzgesetze beschränken müssen, ehe die Formulierung komplizierterer Fälle versucht werden konnte.

Zu den idealen Grenzgesetzen dieser „klassischen" Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit gehört auch das sogenannte Koexistenzprinzip, nach welchem in der Regel mehrere in demselben Medium verlaufende Vorgänge sich in ihrem Verlauf nicht beeinflussen, so dass in jedem Zeitmoment jeder von ihnen nach dem kinetischen Massenwirkungsgesetz erfolgt. In zahlreichen Fällen, insbesondere beim Studium des Reaktionsverlaufs umkehrbarer Reaktionen, sowie Reaktionen mit Folgereaktionen, endlich bei einigen ad hoc in dieser Richtung ausgeführten Untersuchungen[1]) erwies sich das Koexistenzprinzip als gültig, obzwar anderseits bereits seit langer Zeit eine ganze Klasse von Erscheinungen bekannt war — die gleichzeitige Oxydation zweier Reduktionsmittel mit gasförmigem Sauerstoff — bei der die gegenseitige Beeinflussung viel häufiger ist, als das Gegenteil. Allerdings liessen auch die quantitativen Messungen des zeitlichen Verlaufs relativ einfacher Reaktionen die Möglichkeit einer Nichtgültigkeit des Koexistenzprinzips in seiner einfachsten Gestalt vermuten; in den überaus zahlreichen Fällen, wo die experimentell gefundene Geschwindigkeit nicht der Guldberg—Waage—

[1]) Federlin, Diese Zeitschr. **41**, 565 (1902). — Henri und Larguier des Bancels, Compt. rend. Soc. Biol., Juli 1901. — Coppadoro, Gazz. chim. ital. **31**, I, 425 (1901).

van 't Hoffschen Exponentenformel folgt, musste man sich mit der Annahme behelfen, dass die gemessene Geschwindigkeit nur einer einzelnen Phase eines häufig ziemlich komplizierten Systems von neben- und nacheinander verlaufenden Reaktionen entspricht. Die hierbei notwendigerweise anzunehmenden Zwischenprodukte können sich nun a priori gegenüber andern gleichzeitig in demselben Medium verlaufenden Reaktionen, bzw. vorhandenen Stoffen durchaus anders verhalten als die Anfangs- und Endstoffe für sich. Eine Abweichung vom einfachen Koexistenzprinzip ist also bei der intermediären Entstehung von Zwischenprodukten durchaus möglich und wahrscheinlich, und umgekehrt ist für die Erklärung einer beobachteten Abweichung vom Koexistenzprinzip die Annahme von Zwischenprodukten am nächstliegendsten. In der Tat hat man in der bestuntersuchten Klasse der gegenseitigen Reaktionsbeeinflussung — bei der Sauerstoffaktivierung — stets zur Erklärung der beobachteten Tatsachen die Bildung von intermediären Stoffen angenommen: aktiven Sauerstoff, d. h. O_3 oder O (Schönbein, van 't Hoff), Hydroperoxyd (Traube), Peroxyde (Engler, Bach). Die Ausnahmestellung der Oxydationen mit gasförmigem Sauerstoff wurde mithin den spezifischen Eigenschaften des Sauerstoffs: seiner leichten Additionsfähigkeit, bzw. Spaltbarkeit zugeschrieben.

Dass bereits in den fünfziger und sechziger Jahren des vorigen Jahrhunderts von Kessler, Schönbein und andern[1]) zahlreiche Fälle aufgefunden und entdeckt wurden, bei denen andere Oxydations- (bzw. Reduktions-)Mittel ganz ähnliche „Aktivierungs"-Erscheinungen zeigen, wie Sauerstoff, scheint mehr oder weniger unbeachtet geblieben zu sein. Erst in neuerer Zeit hat man sich wieder diesem Gebiete zugewandt, und durch die Untersuchungen von Wagner[2]), Manchot[3]), Schaer[4]), Jorissen[5]) und andern[6]) sind zum Teil die alten Kessler-Schönbeinschen Fälle mehr oder weniger quantitativ untersucht, zum

[1]) Ältere Literaturangaben siehe Kessler, Pogg. Ann. **113**, 142 (1861); **118**, 60 (1863); **119**, 218 (1863). [2]) Diese Zeitschr. **28**, 33 (1899).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2479 (1901); Lieb. Ann. **325**, 93 und 105 (1902).

[4]) Lieb. Ann. **323**, 32 (1901).

[5]) Chem. Zeitschr. 1902, 1174; Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **2**, Hefte 8 und 22 (1903).

[6]) Georgievics, Wien. Mon. **21**, 413 (1901); Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **1**, 594 (1902). — Schaposchnikow und Michirew, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **2**, 57 (1903). — Prud'homme, Bull. Soc. Chim. Paris (3) **29**, 306 (1903). — Luther, Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 645 (1902). — Schilow, Diese Zeitschr. **42**, 641 (1903). — Zelinsky, Journ d. russ. phys.-chem. Gesellsch. **35**, 399 (1903).

Teil zahlreiche neue Vorgänge dieser Klasse aufgefunden worden. Als rein qualitatives Resultat aller dieser Arbeiten ergibt sich zunächst die Tatsache, dass bei Oxydations-Reduktionsvorgängen die gegenseitige Beeinflussung zweier gleichzeitiger Reaktionen sehr häufig, ja die Regel zu sein scheint, so dass in diesem ganzen Gebiet das Koexistenzprinzip in seiner einfachen Gestalt nur eine Ausnahme zu sein scheint[1]).

In Anbetracht der sehr zahlreichen Fälle, die bereits jetzt in diese Klasse gehören, und deren Zahl voraussichtlich noch stark wachsen wird, ist eine vorläufige Systematik und Theorie dieses Erscheinungsgebietes erwünscht. Eine solche versuchen wir in dieser Abhandlung zu geben. Zwar könnte es verfrüht erscheinen, bereits jetzt, wo die Anzahl der sorgfältig quantitativ untersuchten Fälle noch keineswegs gross ist, eine Systematik und Theorie zu entwickeln; indes fehlt es einerseits zurzeit überhaupt an einigermassen vollständigen Klassifizierungsversuchen, und anderseits hat sich die im folgenden gebotene Systematik uns selbst bereits wiederholt trotz ihres vorläufigen Charakters von heuristischem Nutzen erwiesen, denn sie schliesst eine Reihe rein praktisch-methodischer Gesichtspunkte in sich, wie sie beim experimentellen Arbeiten stets erwünscht sind: sie betont die Umstände, auf welche bei den Versuchen geachtet werden muss, sie gibt die Art der Versuche an, welche die Frage nach der Ursache der Reaktionsbeeinflussung beantworten können, und gibt endlich Fingerzeige dafür, in welcher Richtung neue Reaktionsbeeinflussungen zu suchen sind.

Wegen der ausserordentlichen Mannigfaltigkeit der möglichen Ursachen für die gegenseitige Beeinflussung zweier gleichzeitiger Reaktionen beschränken wir die folgenden Betrachtungen auf eine ganz bestimmte Unterklasse von Vorgängen.

1. Es sollen die sich gegenseitig beeinflussenden Reaktionen Oxydations-Reduktionsvorgänge sein.

2. Die Gesamtzahl der Ausgangsstoffe soll nur drei betragen; die Gesamtzahl der möglichen Bruttoreaktionen nur zwei. Einer von den Ausgangsstoffen beteiligt sich mithin an beiden Reaktionen.

3. Es sollen in der Hauptsache nur solche Reaktionspaare in Betracht gezogen werden, in denen der eine Vorgang nicht oder relativ langsam, der andere relativ[2]) rasch freiwillig verläuft.

---

[1]) Über den einzigen quantitativ untersuchten Fall der Gültigkeit des Koexistenzprinzips für Oxydations—Reduktionsvorgänge vergl. Federlin Diese Zeitschr. 41, 565 (1902).

[2]) Vergl. indes auch Seite 806, wo auch Fälle der gegenseitigen Beschleunigung besprochen werden.

4. Es sollen nur solche Reaktionsbeeinflussungen untersucht werden, wo die relativ langsame Reaktion durch die relativ rasche beschleunigt wird.

Trotz dieser Einschränkungen ist die Anzahl der Spezialfälle dieser Unterklasse immer noch sehr gross, so z. B. gehören u. a. alle Fälle der Sauerstoffaktivierung hierher, denn wie aus dem Obigen ersichtlich ist, ist das allgemeine Schema der Reaktionsbeeinflussung folgendes:

$A + B \rightarrow$ Reaktion

$A + C \rightarrow$ praktisch keine Reaktion

$A + B + C \rightarrow$ Reaktion sowohl zwischen $A + B$ wie zwischen $A + C$.

Nomenklatur.

An Stelle des schleppenden Ausdrucks: gegenseitige Beeinflussung zweier in demselben Medium stattfindender Reaktionen — wollen wir im folgenden den Ausdruck (Reaktions-)Koppelung gebrauchen. Zwar ist von Ostwald[1]) der Ausdruck Koppelung in einem etwas speziellern Sinne eingeführt worden, nämlich zur Bezeichnung solcher Reaktionsbeeinflussungen, wo der beeinflusste Vorgang entgegen der Affinität (also unter Vergrösserung des chemischen Potentials, bzw. von $\Sigma\mu$) auf Kosten des freiwilligen, beeinflussenden Vorgangs (der unter Abnahme des chemischen Potentials, bzw. von $\Sigma\mu$) erfolgt; jedoch ist, wie weiter unten gezeigt werden wird, häufig die Grenze zwischen solchen Fällen, wo die beeinflusste Reaktion im Sinne der vorhandenen Affinitäten, oder entgegen diesen stattfindet, keine scharfe. Zudem hat sich der Gebrauch der Ausdrücke „Reaktionskoppelung", bzw. „gekoppelte Reaktionen" in dem obigen weitern Sinne bereits in der Literatur eingebürgert.

Für die spezielle Klasse der Reaktionskoppelungen, die wir betrachten wollen; Beschleunigung einer Oxydations-Reduktionsreaktion, dadurch, dass einer der beiden beteiligten Stoffe in einer Oxydations-Reduktionsreaktion mit einem dritten Stoff reagieren kann, — wollen wir auch den von Kessler benutzten Ausdruck: chemische Induktion[2]) oder induzierte Oxydation, bzw. Reduktion gebrauchen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **34**, 248 (1900).

[2]) Der Ausdruck „(photo)chemische Induktion" wurde von Bunsen und Roscoe eingeführt (Pogg. Ann. **100**, 481. 1851). Später wurde dieser Ausdruck von den meisten Autoren zur Bezeichnung der Erscheinung gebraucht, welche nach Péan de St Gilles auch „Anfangsbeschleunigung" („Accélération initiale") genannt wird. Diese letzte Erscheinung kann man im Sinne Kesslers „Selbstinduktion" nennen; in naher Beziehung zu derselben steht auch die als „Autokatalyse" bezeichnete Anfangsbeschleunigung.

Von den beiden Vorgängen soll in Übereinstimmung mit Kessler der freiwillig rasch verlaufende auch mit den Ausdrücken primäre, induzierende, freiwillige Reaktion bezeichnet werden, der für sich langsam oder nicht verlaufende Vorgang (der erst durch den gleichzeitigen Ablauf der induzierenden Reaktion eine erhöhte Geschwindigkeit erlangt) mit den Ausdrücken: sekundäre, induzierte, erzwungene Reaktion.

Derjenige Stoff, welcher an beiden Reaktionen teilnimmt, soll Aktor genannt werden[1]; der Stoff, welcher nur in der primären Reaktion auftritt, soll (im Anschluss an Kessler) Induktor, und schliesslich der Stoff, welcher nur in dem sekundären Vorgange reagiert, mit dem bekannten Ausdruck Acceptor bezeichnet werden. In Worten: die Reaktion zwischen Aktor und Acceptor wird beschleunigt, erzwungen, induziert, wenn der Aktor gleichzeitig mit dem Induktor reagiert. Der Aktor kann sowohl ein Oxydationsmittel, wie auch ein Reduktionsmittel sein, und da er ein unsymmetrischer Bestandteil des gesamten Reaktionssystems ist, so sind in dem Falle, dass der Aktor ein Oxydationsmittel ist, Induktor und Acceptor zwei Reduktionsmittel; ist dagegen der Aktor ein Reduktionsmittel, so sind der Induktor und Acceptor zwei Oxydationsmittel. Der Induktor und der Acceptor haben also einen unter sich gleichen und dem Aktor entgegengesetzten chemischen Charakter.

Diese Bezeichnungen werden aus folgenden zwei Beispielen klar:

A. Primäre Reaktion	$HBrO_3 + SO_2$	$HBrO_3$ = Aktor
Sekundäre Reaktion	$HBrO_3 + As_2O_3$	SO_2 = Induktor
		As_2O_3 = Acceptor.

In Worten: Die unmessbar langsam verlaufende Oxydation von Arsenigsäure durch Bromsäure wird beschleunigt, wenn man gleichzeitig die Bromsäure durch Schwefligsäure reduziert.

B. Primäre Reaktion	$CrO_3 + As_2O_3$	As_2O_3 = Aktor
Sekundäre Reaktion	$HBrO_3 + As_2O_3$	CrO_3 = Induktor
		$HBrO_3$ = Acceptor.

In Worten: Die unmessbar langsame Oxydation von Arsenigsäure durch Bromsäure wird beschleunigt, wenn die Arsenigsäure gleichzeitig von Chromsäure oxydiert wird.

Endlich sei noch eine Bezeichnungsweise erwähnt, die im folgenden häufig gebraucht werden wird. Für die Theorie der Induktionserscheinungen ist die Kenntnis des Verhältnisses von Wichtigkeit, in welchem sich der reagierende Aktor zwischen Induktor und Acceptor

---

[1] Vergl. Diese Zeitschr. **42**, 643 (1903).

verteilt, also das Verhältnis der von Induktor und Acceptor verbrauchten, bzw. abgegebenen Oxydationsäquivalente. Da im Sinne der elektrochemischen Theorie der Oxydations-Reduktionsvorgänge einem Oxydationsäquivalent ($^1/_2\,O$) die Menge von 96540 Coulombs positiver Elektrizität ($+F$) entspricht, so kann man das obige Verhältnis auch durch das Symbol $\frac{n\,F_{\text{Acceptor}}}{m\,F_{\text{Induktor}}}$ bezeichnen. Für dieses Verhältnis soll der Ausdruck Induktionsfaktor gebraucht werden. Der Induktionsfaktor entspricht mithin vollkommen den Ausdrücken Aktivierungszahl, resp. Aktivierungsverhältnis, welche bei der Beschreibung der Sauerstoffaktivierung üblich sind.

Methodisches und Allgemeines.

Die Methodik der Untersuchung in dem betrachteten Gebiet steht im engen Zusammenhang mit der Beantwortung der Frage: Welche Ursachen für eine Reaktionskoppelung im obigen Sinne sind a priori denkbar? Durch Beantwortung dieser Frage werden wir gleichzeitig in den Stand gesetzt zu entscheiden, ob wir das Recht haben, das betrachtete Gebiet als ein besonderes aufzufassen.

Zwei mögliche Erklärungen bieten sich von selbst:

1. Einmal ist es denkbar, dass der Induktor die äusserst langsam verlaufende Reaktion zwischen Acceptor und Aktor katalysiert, aber gleichzeitig in einer unabhängigen Reaktion von dem Aktor in einen katalytisch unwirksamen (bzw. unwirksamern) Stoff übergeführt wird: Also Katalyse unter Verbrauch des Katalysators.

2. Eine zweite Möglichkeit besteht darin, dass der Induktor mit dem Aktor oder Acceptor oder mit beiden irgend einen intermediären Stoff bildet, der mit den vorhandenen Stoffen derart reagiert, dass schliesslich alle drei ursprünglichen Stoffe verändert werden: also Koppelung durch einen Zwischenstoff[1]) (Koppelung im engern Sinne).

---

[1]) Bei den gekoppelten Oxydationen durch gasförmigen Sauerstoff sind aus chemischen Gründen von jeher Zwischenstoffe angenommen worden. Auch aus thermodynamischen Gründen schliesst Ostwald (Diese Zeitschr. **34,** 248. (1900) auf die Bildung von Zwischenstoffen. Man kann zwar viele Arten der Koppelung formal auf den Faradayschen Satz von der Elektroneutralität zurückführen (vergl. Nernst, Theoretische Chemie, 2. Aufl., Seite 533; Haber, Diese Zeitschr. **34,** 513. 1900; **35,** 81. 1900; Zeitschr. f. Elektrochemie **7,** 441. 1901; Luther und Inglis, Diese Zeitschr. **43,** 203. 1903), also die Koppelung durch freie Elektrizitätsmengen, bzw. Valenzen bewirkt denken, indes lassen sich alle diese Fälle ohne weiteres auch derart formulieren, dass als Koppelungsglied ein Stoff erscheint. Der Fa-

Wenn wir als Beispiel für die weitern Erläuterungen die bereits Seite 781 erwähnte Reaktion wählen,

Bromsäure +	Schwefligsäure +	Arsenigsäure
Aktor	Induktor	Acceptor

so würden sich die beiden Klassen von Deutungsarten folgendermassen in Worten ausdrücken lassen:

1. Schwefligsäure katalysiert die unmessbar langsame Reaktion zwischen Bromsäure und Arsenigsäure, wird aber ihrerseits gleichzeitig von Bromsäure zu der katalytisch unwirksamen Schwefelsäure oxydiert.

2. Schwefligsäure reduziert — dies ist, wie wir weiter unten sehen werden, die wahrscheinlichste Deutung — Bromsäure zunächst zu Bromigsäure, und diese oxydiert die Arsenigsäure, wird aber gleichzeitig auch von der noch unveränderten Schwefligsäure reduziert.

Da die beobachtete Induktion sich qualitativ auf beide Weisen gleich gut erklären lässt, so können qualitative Versuche auch zu keiner Entscheidung führen. Es ergibt sich aber sofort ein Unterschied, wenn man die quantitative Seite der Erscheinung ins Auge fasst. Insbesondere die Abhängigkeit des „Induktionsfaktors" von der Konzentration der reagierenden Stoffe muss vollkommen verschieden sein, je nachdem der eine oder andere Umstand die Ursache der Reaktionsbeeinflussung ist.

1. Wenn es sich um eine Katalyse mit Verbrauch des Katalysators handelt, so ergibt eine mathematische Behandlung, dass durch passende Veränderung der Anfangskonzentration der drei reagierenden Stoffe insbesondere durch Vergrösserung der Konzentration des Acceptors der „Induktionsfaktor" beliebig gross gemacht werden kann[1]).

---

radaysche Satz von der Konstanz der Elektrizitätsmengen unterscheidet sich in dem ganzen zu betrachtenden Gebiet in seinen quantitativen Konsequenzen in keiner Weise von dem Richterschen Satze der konstanten Umsetzungsverhältnisse.

[1]) Bezeichnen wir mit (X) die Konzentration des Stoffes X zur Zeit t, mit $[X]$ die Anfangskonzentration zur Zeit $t = 0$, so finden wir je nach der gemachten Annahme über die Gestalt der beiden in Betracht kommenden Geschwindigkeitsgleichungen folgende Ausdrücke für den „Induktionsfaktor" J, für den Fall, dass Schwefligsäure durch einen Überschuss von Bromsäure vollständig oxydiert werden kann.

1. Es sei:
$$-\frac{d(As_2O_3)}{dt} = k_1(SO_2).(HBrO_3)(As_2O_3)$$
$$-\frac{d(SO_2)}{dt} = k_2(SO_2)(HBrO_3),$$
dann ist:
$$J = \frac{[As_2O_3]}{[SO_2]}\left(1 - e^{-\frac{k_1}{k_2}[SO_2]}\right).$$

2. Wesentlich anders liegen die Verhältnisse, wenn die Koppelung durch einen Zwischenstoff — im obigen Beispiel Bromigsäure — bewirkt wird. Die präzise mathematische Behandlung des Problems ist zwar umständlich und soll erst bei späterer Gelegenheit gegeben werden, immerhin lassen sich die Verhältnisse angenähert quantitativ voraussehen. Wenn wir einen beliebigen Moment der Reaktion ins Auge fassen, wo neben der entstandenen Bromigsäure noch unveränderte Schwefligsäure vorhanden ist, so ist es klar, dass die Reaktion $HBrO_2 + As_2O_3$ um so stärker gegenüber der Reaktion $HBrO_2 + SO_2$ überwiegen wird, je grösser das Konzentrationsverhältnis $C_{As_2O_3} / C_{SO_2}$ ist. Dies gilt für jeden Moment, also für jede Konzentration der Bromigsäure, also auch angenähert für jede Anfangskonzentration der Bromsäure[1]). Von dieser ist mithin die Verteilung der Bromigsäure auf

---

2. Es sei:
$$-\frac{d(As_2O_3)}{dt} = k_1(SO_2)(HBrO_3)(As_2O_3)^2$$
und:
$$-\frac{d(SO_2)}{dt} = k_2(SO_2)(HBrO_3)$$
dann ist:
$$J = [As_2O_3]^2 \frac{1}{[As_2O_3][SO_2] + \frac{k_2}{k_1}}.$$

3. Es sei:
$$-\frac{d(As_2O_3)}{dt} = k_1(SO_2)(HBrO_3)(As_2O_3)$$
$$-\frac{d(SO_2)}{dt} = k_2(SO_2)^2(HBrO_3)$$
dann ist:
$$J = \frac{[As_2O_3]}{[SO_2]}.$$

Ähnliche Resultate ergeben sich auch für andere Annahmen.

[1]) Über den etwaigen Einfluss der Konzentration der Bromsäure können folgende Überlegungen angestellt werden.

Wenn Bromigsäure für sich zeitlich beständig ist, also nur durch die Reaktion mit Schwefligsäure „unproduktiv" verschwinden kann, so kann man den Induktionsfaktor offenbar auch durch Steigerung der Bromsäurekonzentration vergrössern, denn hierdurch verläuft die Reaktion $HBrO_3 + SO_2$ schneller, und die „Lebensdauer" der Schwefligsäure (und mithin die unerwünschte Reaktion $SO_2 + HBrO_2$) wird herabgesetzt.

Dieser Fall wäre dadurch charakterisiert, dass eine Nachwirkung eintreten kann: wird zunächst Schwefligsäure mit einem grossen Überschuss von Bromsäure vermischt und dann erst Arsenigsäure zugesetzt, so wird letztere auch nachträglich noch oxydiert.

Wenn dagegen Bromigsäure für sich zeitlich unbeständig ist, also z. B. sehr rasch in O_2 und HBr zerfällt, so kann einerseits keine Nachwirkung eintreten; anderseits wird auch der Einfluss der Bromsäurekonzentration auf den Induktionsfaktor viel kleiner sein.

Analoge Überlegungen lassen sich leicht bei den weiter unten zu besprechen-

beide Reaktionen und mithin indirekt der Induktionsfaktor ziemlich unabhängig. Einen grossen Einfluss auf den Induktionsfaktor muss dagegen das Verhältnis $C_{As_2O_3}/C_{SO_2}$ haben, und zwar wird, wie leicht ersichtlich, der Induktionsfaktor wachsen, wenn das Konzentrationsverhältnis $C_{As_2O_3}/C_{SO_2}$ zunimmt. Dieses Wachstum des Induktionsfaktors ist indes im Gegensatz zu dem ersten Fall (Katalyse mit Verbrauch des Katalysators) nicht unbegrenzt, sondern erreicht seinen obern Grenzwert, wenn in jedem Moment die vorhandene Bromigsäure praktisch ausschliesslich von der Arsenigsäure reduziert wird. Die Schwefligsäure würde dann ausschliesslich durch Bromsäure oxydiert werden, und die insgesamt entstandene Bromigsäure und mithin auch die insgesamt von ihr oxydierte Arsenigsäure ist direkt äquivalent der insge-

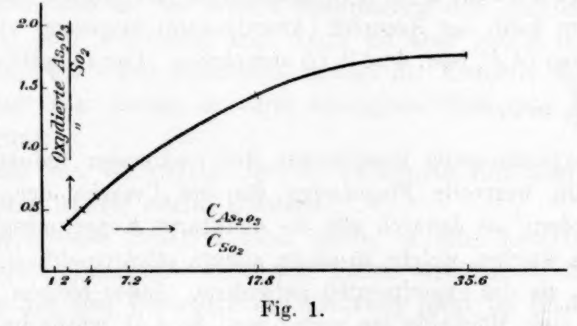


Fig. 1.

samt oxydierten Schwefligsäure. Der maximale Grenzwert des Induktionsfaktors, dem er sich mit steigendem Verhältnis $C_{\text{Acceptor}}/C_{\text{Induktor}}$ asymptotisch nähert, steht mithin in einer einfachen Beziehung zu den Koeffizienten der Zwischenreaktion und ist entweder eine kleine ganze Zahl oder ein Bruch, dessen Nenner und Zähler ebenfalls kleine ganze Zahlen sind[1]).

den Spezialfällen aufstellen. Das Eintreten oder Nichteintreten von Nachwirkungen kann also zur Charakterisierung der Zwischenstufe hinzugezogen werden, insbesondere bei der Frage, ob die fragliche Zwischenstufe unter den bekannten, bereits isoliert dargestellten Verbindungen zu suchen ist oder nicht (vergl. z. B. Seite 802).

Die Nachwirkungserscheinungen dürfen indes nur mit Vorsicht zur nähern Bestimmung der Zwischenstufe benutzt werden, wofür gerade das gewählte Beispiel einen Beleg liefert. Bromigsäure ist nach allen, was man von ihr weiss, in sauren Lösungen wahrscheinlich auch für sich sehr unbeständig. Trotzdem wird Arsenigsäure auch bei nachträglichem Zusatz zu einem Gemenge von SO_2 und $HBrO_3$ oxydiert. Das Oxydationsmittel hierbei ist aber nicht Bromigsäure selbst, sondern eins ihrer Zerfallprodukte — freies Brom.

[1]) Vergl. Ostwald, loc. cit.

Fig. 1 zeigt mithin den allgemeinen Typus der Kurven, deren Abscissen das Verhältnis $C_{As_2O_3}/C_{SO_2}$ und deren Ordinaten den Induktionsfaktor darstellen.

Der maximale Betrag des Induktionsfaktors lässt sich leicht aus der Art der angenommenen Zwischenreaktionen berechnen. Im gewählten Beispiel lässt sich bei maximaler Induktion, d. h. bei vollständiger Ausnutzung des Induktors, der Gesamtvorgang in die beiden Teilvorgänge zerlegen[1]):

$$HBrO_3 + SO_2aq = HBrO_2 + SO_3aq$$
$$HBrO_2 + As_2O_3aq = HBr + As_2O_5aq.$$

Der Induktor (Schwefligsäure) nimmt insgesamt zwei Oxydationseinheiten ($2F$, bzw. $2 \times {}^1\!/_2\, O$) auf. Von der hierbei entstandenen Bromigsäure kann der Acceptor (Arsenigsäure) insgesamt vier Oxydationseinheiten ($4F$, bzw. $4 \times {}^1\!/_2\, O$) aufnehmen. Der Induktionsfaktor ist folglich $\frac{4F}{2F} = 2$.

Die experimentelle Bestimmung des maximalen Induktionsfaktors kann mithin wertvolle Fingerzeige für die Ursache der Koppelung geben, insofern, als dadurch alle die denkbaren Koppelungsglieder ausgeschlossen werden, welche zu einem andern stöchiometrischen Verhältnis führen, als das experimentell gefundene. Indes bleiben auch dann noch stets viele Möglichkeiten vorhanden. So z. B. würde im gewählten Beispiel die intermediäre Bildung einer hypothetischen Perschwefligsäure, deren Anhydrid die Formel SO_5 hätte, oder die Annahme eines komplexen Arsenitsulfits von der Formel ($As_2O_3 . SO_2aq$), welches als Ganzes oxydiert wird, genau den gleichen Induktionsfaktor ergeben.

1. $HBrO_3 + SO_2aq = HBr + SO_5aq$

   $SO_5aq + As_2O_3aq = SO_3aq + As_2O_5aq,$

2. $As_2O_3 + SO_2 = [As_2O_3 . SO_2]$

   $[As_2O_3 . SO_2] + HBrO_3 = As_2O_5 + SO_3 + HBr.$

Für die Wahl der wahrscheinlichsten Deutung unter der grössern oder geringern Anzahl der denkbaren, die alle dem gefundenen Induktionsfaktor Genüge leisten, müssen mithin noch andere Gründe hinzugezogen werden. Trotzdem gelingt es häufig nicht, die Ursache der Koppelung eindeutig zu ermitteln. Ehe wir uns dieser Frage zuwenden, sind zunächst noch einige Bemerkungen über die praktische Ermittlung des Induktionsfaktors zu machen.

---

[1]) Vergl. Ostwald, loc. cit.

Es sind zwei Punkte hierbei von Wichtigkeit.

Der eine ist mehr chemisch-analytischer Natur und betrifft die Berechnung des Induktionsfaktors aus den analytischen Resultaten. Um aus der oxydierten Menge des Induktors und des Acceptors den Induktionsfaktor zu bestimmen, muss man die „Oxydationskapazität", bzw. den „Valenzunterschied" sowohl des Induktors, wie des Acceptors kennen, d. h. die Anzahl der Oxydationsäquivalente ($^1/_2\,O$, bzw. F), die eine bestimmte Menge bei der Oxydation verbraucht. Hierzu müssen natürlich die Endprodukte bekannt sein, die bei den Versuchsbedingungen entstehen: man übersieht sofort, dass bei gleichen Titrationsresultaten der Induktionsfaktor verschiedene Werte haben muss, wenn die Oxydationsprodukte des Induktors verschieden sind. Bei Stickstoff- und Kohlenstoffderivaten ist die direkte Bestimmung der „Oxydationskapazität" häufig sehr schwierig, man kann sie aber häufig indirekt ermitteln, denn, wie leicht ersichtlich, genügt die Kenntnis der „Oxydationskapazität" von zweien der drei beteiligten Stoffe zur Ermittlung der des dritten.

Ebenfalls von Wichtigkeit für die praktische Ermittlung des Induktionsfaktors ist der zweite Umstand:

Eine gekoppelte Reaktion kann häufig in eine katalytische oder autokatalytische übergehen; in diesen Fällen erreicht die Induktionserscheinung mit dem Verbrauch des Induktors nicht ihr Ende, sondern setzt sich weiter fort. Da der Vorgang während dieser zweiten Periode ein ganz anderer ist, als während der Koppelungsperiode, so sind die Geschwindigkeiten in den beiden Perioden verschieden. Wie ersichtlich, muss man in diesen Fällen durch besondere Versuchsbedingungen die eventuellen Täuschungen eliminieren oder durch genaue Kenntnis der Kinetik des Gesamtvorganges die nötigen Korrekturen anbringen[1]).

Wir wenden uns zum Schluss der Hauptfrage, nämlich zur Besprechung der Methoden, welche über die spezielle chemische Natur des Zwischengliedes, welches die Koppelung verursacht, Aufschluss geben können. Wie schon erwähnt, zeigt uns der maximale Induktionsfaktor nur die Oxydations-, bzw. Reduktionskapazität der Zwischenstufe, gibt aber keinen Anhaltspunkt, um die Frage zu entscheiden, welche chemische Formel dem Zwischenstoff zukommt, und welche von den drei an der Reaktion beteiligten Stoffen zur Bildung der Zwischenstufe dienen: diese kann sowohl aus dem Aktor, Induktor, Acceptor,

[1]) Manchot, Lieb. Ann. **325,** 105 (1902). — Schilow, Diese Zeitschr. **42,** 641 (1903).

wie auch aus je zwei von ihnen entstehen. Welcher von diesen Fällen eintritt, lässt sich nur durch passende Variationen der beteiligten Stoffe wahrscheinlich machen: Die Stoffe, die zur Bildung des Zwischenstoffes notwendig sind, müssen bestimmte Eigenschaften besitzen, so dass die Variation derselben nur in gewissen Grenzen stattfinden kann; verschiedene Stoffe, die einander ersetzen können, müssen in gewissen Beziehungen chemisch-analog oder mindestens zu analogen chemischen Umwandlungen fähig sein. Dagegen können die Stoffe, welche nur mit der Zwischenstufe reagieren, zu chemisch ganz verschiedenen Klassen gehören. Die einzige Ähnlichkeit, die sie besitzen müssen, braucht nur darin zu bestehen, dass sie mit der Zwischenstufe eine Oxydations-Reduktionsreaktion eingehen können.

Die Beobachtungen über das Eintreten oder Ausbleiben der Induktion bei einer systematischen Variation der beteiligten Stoffe lässt daher bis zu einem gewissen Grade entscheiden, welche von diesen Stoffen eine spezifische Rolle in der Reaktion spielen. Hierdurch wird gleichzeitig die Anzahl der möglichen Annahmen über die Natur des Zwischengliedes stark eingeschränkt.

Die Variation der beteiligten Stoffe ist nicht nur für die Deutung der Induktionserscheinung von grosser Wichtigkeit, sondern gestattet, die verschiedenen bekannten Fälle der Koppelung zu systematisieren. Im folgenden ist ein Versuch einer solchen Klassifikation gegeben, als deren Einteilungsprinzip die Abhängigkeit der Koppelung von der spezifischen Natur der drei beteiligten Stoffe: Aktor, Induktor, Acceptor angenommen ist[1]).

Es muss im voraus betont werden, dass wir die Deutungen, welche weiter unten angenommen sind, in keinem Falle als endgültig entschieden betrachten. Vielmehr nehmen wir die uns am wahrscheinlichsten dünkende Erklärung an, um mit konkreten, z. T. fingierten Beispielen operieren zu können, und um an denselben die Eigentümlichkeiten der verschiedenen Klassen bequem diskutieren zu können. Es sei gleich hier vorausnehmend betont, dass die experimentell beobachteten Fälle häufig gleichzeitig zu verschiedenen Klassen gehören können; Übergangstypen und gemischte Fälle scheinen sogar in Wirklichkeit die Mehrzahl zu bilden.

Da an den Induktionserscheinungen drei Stoffe beteiligt sind, so sind überhaupt sechs Fälle möglich, welche in zwei grössere Ab-

[1]) Eine andere zur Zeit noch nicht durchführbare, aber das Wesen der Sache besser treffende Systematik wäre die Einteilung nach der Ursache der Koppelung.

teilungen zerfallen: Fälle mit zwei und Fälle mit einem unspezifischen Bestandteile.

In der folgenden Tabelle geben wir eine Übersicht der möglichen Klassen, wobei jedesmal die typische Deutung, sowie zur Illustration experimentell realisierbare Fälle angeführt sind.

I. Zwei unspezifische Bestandteile.

A. Aktor und Acceptor unspezifisch.

Zwischenstufe des Induktors.

z. B. Aktor + Fe'' = Fe^V + $\text{Aktor}_{red.}$ [1])
Oxydationsmittel

Fe^V + Acceptor = Fe''' + $\text{Acceptor}_{ox.}$ [1])
Reduktionsmittel

B. Induktor und Acceptor unspezifisch.

Zwischenstufe des Aktors.

z. B. $HBrO_3$ + Induktor = $HBrO_2$ + $\text{Induktor}_{ox.}$
Aktor Reduktionsmittel
$HBrO_2$ + Acceptor = HBr + $\text{Acceptor}_{ox.}$
Reduktionsmittel

Weinsäure + Induktor = $RCHO$ + $\text{Induktor}_{red.}$
Aktor Oxydationsmittel
$R{-}CHO$ + Acceptor = $R{-}COOH$ + $\text{Acceptor}_{red.}$
Oxydationsmittel

C. Aktor und Induktor unspezifisch.

Zwischenstufe des Acceptors.

Unbekannter und wenig wahrscheinlicher Fall.

II. Ein unspezifischer Bestandteil.

D. Aktor unspezifisch.

Komplexe [Acceptor . Induktor].

z. B. As_2O_3 + Weinsäure = (As_2O_3 . Weinsäure).
Induktor Acceptor Komplex
(As_2O_3 . Weinsäure) + Aktor = As_2O_5 + $R{-}COOH$ + $\text{Aktor}_{red.}$
Oxydationsmittel

E. und F. Acceptor, bzw. vom Induktor unspezifisch.

Komplexe [Induktor . Aktor], bezw. [Acceptor . Aktor].

O_2 + C_6H_5CHO = $C_6H_5CHO_3$
Aktor Induktor
$C_6H_5CHO_3$ + Acceptor = C_6H_5COOH + $\text{Acceptor}_{ox.}$
Reduktionsmittel

NH_3 + $HClO$ = $NH_3 . HClO$
Aktor Induktor
$NH_3 . HClO$ + Acceptor = HNO_2 + $\text{Acceptor}_{red.}$ + HCl
Oxydationsmittel

---

[1]) Im folgenden sollen mit dem Symbol $X_{ox.}$, bzw. $X_{red.}$ die Oxydations-, bzw. Reduktionsprodukte des Stoffes X bezeichnet werden.

I. Induktionen mit einem spezifischen Bestandteile.

A. Induktion, unabhänig von der spezifischen Natur des Aktors und Acceptors.

Koppelung durch Zwischenstufe des Induktors.

Typische Fälle, welche zu dieser Klasse der Induktionserscheinungen gehören, sind u. a. bei Oxydationen in Gegenwart von Ferroion beobachtet worden. Solche Fälle sind in grosser Anzahl bekannt. In der folgenden Tabelle sind Beispiele angegeben, um den verschiedenen Charakter des Aktors und des Acceptors zu zeigen.

Aktor	Induktor	Acceptor	Beobachter
Hydroperoxyd	$Fe^{\cdot\cdot}$	*KJ*	*Schönbein, Manchot*
"	"	Indigo	"
"	"	Weinsäure, Zuckerarten	*Fenton.*
Chlor	"	"	"
Permanganat	"	Weinsäure	*Kessler, Manchot*
"	"	Chlorion	*Kessler, Wagner*
Chromsäure	"	*KJ*	*Manchot*
"	"	Weinsäure	*Kessler*
Persulfat	"	Indigo	*Manchot*
"	"	*KJ*	*Schilow*
"	"	Arsenigsäure	"
"	"	Thiosulfat	"
Sauerstoff	"	Arsenigsäure	*Manchot*
"	"	Oxysäuren, Oxalsäure	"
Bromsäure	"	Arsenigsäure	*Schilow*

In der letzten Zeit hat Manchot diese Induktionserscheinungen eingehend untersucht und eine Theorie derselben angegeben. Nach dieser Theorie wird Ferroion zuerst bis zu Eisenperoxyd oxydiert, welches die Oxydation des Acceptors bewirkt:

$$\text{Aktor} + Fe^{II} = Fe^{V} + \text{Aktor}_{\text{red}}.$$

$$Fe^{V} + \text{Acceptor} = Fe^{III} + \text{Acceptor}_{\text{ox}}.$$

Die Koppelung der primären und sekundären Reaktion erfolgt also durch eine Zwischenstufe des Induktors, welche allein eine bestimmende Rolle in der Erscheinung spielt.

Wenn diese Erklärung zutrifft[1]), so lassen sich einige allgemeine Schlüsse über den Charakter und Eigentümlichkeiten von dieser Klasse der Induktionsvorgänge ziehen und mit Versuchen vergleichen.

[1]) Es sei gleich hier bemerkt, dass einige Fälle, trotz ihrer äussern Zugehörigkeit zu dieser Klasse, wahrscheinlich ganz oder teilweise in andere Klassen gehören.

1. Da die wesentliche Rolle dem Induktor zukommt, so muss dieser Stoff bestimmte Eigenschaften besitzen, nämlich mehrere Oxydationsstufen liefern können. Dagegen ist die Induktion nur insofern vom Aktor und Acceptor abhängig, als die Reaktion Aktor + Acceptor genügend langsam verlaufen muss, und jedenfalls eine viel kleinere Geschwindigkeit als der freiwillige Vorgang Induktor + Aktor aufweisen soll. Im übrigen kann die chemische Natur des Aktors und des Acceptors, theoretisch gesprochen, die Erscheinung nicht wesentlich beeinflussen. Diese Voraussetzung wird zum Teil durch experimentelle Ergebnisse erfüllt: In der Tabelle findet man chemisch genügend verschiedene Stoffe, die als Aktoren, bzw. Acceptoren wirken können. Eine vollständige Unabhängigkeit von der Natur dieser zwei Bestandteile der Induktion findet indes nicht statt:

So z. B. sind nach Manchot bei der Reaktion $O_2 + As_2O_3 + Fe^{\cdot\cdot}$ komplexe Eisenarsenite anzunehmen, welche eine mitbestimmende Rolle in der Erscheinung spielen können; in diesem Falle würde der Arsenigsäure eine spezifische Rolle zukommen. Eine gewisse Abhängigkeit von der spezifischen Natur der beteiligten Stoffe findet wahrscheinlich auch bei einigen andern Reaktionen statt, welche in der Tabelle angegeben sind; dies macht sich insbesondere durch die verschiedenen Werte des Induktionsfaktors geltend, wodurch man genötigt ist, je nach dem Aktor verschiedene Peroxyde anzunehmen (vgl. z. B. die von Manchot untersuchten Fälle: $O_2 + Fe^{\cdot\cdot}$ und $H_2CrO_4 + Fe^{\cdot\cdot}$. l. c.). Es sind aber genügend Fälle vorhanden und zum mindesten denkbar, wo die Induktionserscheinung durch Annahme eines Peroxyds des Induktors am wahrscheinlichsten erklärt werden kann.

Es sei hier noch ein Beispiel erwähnt, wo eine ganze Anzahl sehr verschiedener Aktor-Acceptorreaktionen durch denselben Stoff (SO_2) induziert wird.

Aktor	Induktor	Acceptor	Beobachter
Fe_2O_3	SO_2	Indigo	*Schönbein*
$HClO_3$	"	"	*Schönbein, Schaer*
$HBrO_3$	"	Arsenigsäure	*Schilow*
H_2CrO_4	"	Oxysäuren	*Kessler, Schilow*
$KMnO_4$	"	"	"
"	"	Oxalsäure	*Schilow*
O_2	"	Arsenigsäure	*Jorissen, Haber*
"	"	Indigo	*Schönbein*

Nach Analogie sollte man eine intermediäre Bildung einer Perschwefligsäure annehmen. Dies ist aber aus verschiedenen Gründen unwahrscheinlich, denn es sprechen eine ganze Reihe von Umständen

dafür, dass die obigen Fälle in ganz andere, und zwar verschiedene Klassen der Induktion gehören. Dieses Beispiel zeigt, wie vorsichtig man bei der Deutung der Induktionserscheinungen sein muss.

2. Da das Eisenperoxyd bei der freiwilligen Reaktion Aktor + Induktor entsteht, so erscheint es auf den ersten Blick notwendig, dass das Oxydationspotential des Peroxyds niedriger als das Potential des Aktors sein muss, d. h., dass das Peroxyd ein schwächeres Oxydationsmittel sein muss, als der Aktor selbst. Dadurch wird die Frage gestellt, worin die Ursache der grössern Geschwindigkeit der Reaktion Peroxyd + Acceptor im Vergleich zu der Reaktion Aktor + Acceptor zu suchen ist.

Wenn wir nach dem bekannten Schema die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion des Ausdrucks $\frac{\text{treibende Kraft}}{\text{passive Widerstände}}$ betrachten, so kann jede Beschleunigung der Reaktion auf zwei Ursachen zurückgeführt werden: Erhöhung der treibenden Kraft und Verringerung der passiven Widerstände. Beide Umstände können in diesem Falle in Frage kommen:

a. Einerseits kann ein Peroxyd als unbeständiger Stoff eine grössere Umsetzungsgeschwindigkeit trotz geringern chemischen Potentials besitzen, im Vergleich mit dem ursprünglichen Oxydationsmittel (Aktor). In diesem Falle würde die Induktion in der Änderung der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten, d. h. in der Verringerung der passiven Widerstände der Reaktion Aktor + Acceptor ihre Erklärung finden.

b. Anderseits erweist sich die im ersten Augenblick plausible Annahme, dass das entstehende Peroxyd notwendigerweise ein schwächeres Oxydationsmittel sein muss als der Aktor, bei näherer Betrachtung als nicht stichhaltig; denn wie aus thermodynamischen Überlegungen hervorgeht, kann ein Oxydationsmittel (Aktor) ein Reduktionsmittel (Induktor) zu einem Oxydationsmittel (Peroxyd des Induktors) oxydieren, das stärker ist als das ursprüngliche Oxydationsmittel (Aktor) selbst.

Auf Grund der thermodynamischen Betrachtungen[1]) über Oxydationspotentiale von Stoffen mit mehrern Oxydationsstufen können wir bei Eisen folgende Stufenleiter der einzelnen Oxydationspotentiale annehmen, vorausgesetzt, dass $Fe^{V} + Fe^{II}$ freiwillig in Fe^{III} übergeht, letzteres also unter den Versuchsbedingungen nicht von selbst in $Fe^{V} + Fe^{II}$ zerfallen kann; in diesem Falle müssen die Oxydationspotentiale für die

---

[1]) **Luther**, Diese Zeitschr, **34**, 488 (1900); **36**, 385 (1901).

Übergänge der verschiedenen Oxydationsstufen des Eisens durch folgendes Schema dargestellt werden:

$$\varepsilon_{Fe^{V}-Fe^{III}} > \varepsilon_{Fe^{V}-Fe^{II}} > \varepsilon_{Fe^{III}-Fe^{II}}.$$

Wenn daher Fe^{II} durch ein Oxydationsmittel mit einem Potentiale d oxydiert wird, so muss man nach der Ostwaldschen Regel erwarten, dass zuerst das energetisch nächstliegende und nicht das definitive System entsteht, d. h. Fe^{II} wird zuerst bis zum Peroxyd oxydiert, wozu ein Potential b erforderlich ist. Das entstandene Peroxyd wirkt aber bei seiner Reduktion zu Fe^{III} mit dem höhern Potential c, und es kann daher während der Reaktion $Fe^{II} \rightarrow Fe^{V} \rightarrow Fe^{III}$ ein partieller Potentialhub (gleich $c - d$) eintreten.

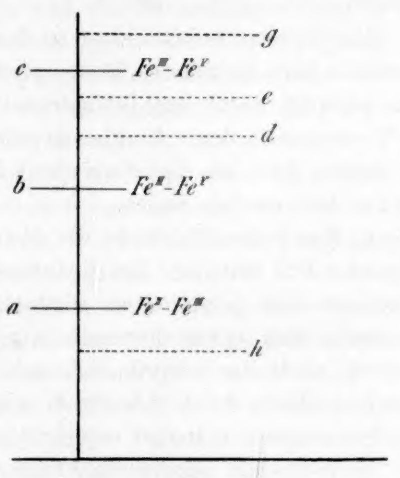


Fig. 2.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich ist, kann also durch Zusatz von Fe^{II} und intermediäre Bildung von Fe^{V} ein Reduktionsmittel oxydiert werden, welches zu seiner Oxydation ein höheres Potential braucht als das ursprüngliche Potential Aktor — $Aktor_{red.}$ (z. B. e). Ist die ganze vorhandene Menge von Fe^{II} einmal oxydiert, so ist auch die Möglichkeit einer Potentialerhöhung erschöpft, und daher muss die Erscheinung ihr Ende erreichen.

3. Es muss betont werden, dass eine Potentialerhöhung keineswegs eine notwendige Bedingung der Induktion dieser Klasse ist. Wie schon oben erwähnt, und von Manchot gezeigt wurde, kann eine Induktionserscheinung, welche dieser Klasse angehört, häufig in eine katalytische übergehen. Da durch einen Katalysator kein Potentialhub hervorgerufen werden kann, so ist im Falle, wenn die Induktion in eine Katalyse übergeht, eine Potentialerhöhung während des Vorgangs ausgeschlossen, und die Induktionserscheinung kann nur auf Änderung der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten zurückgeführt werden. Solche Fälle scheinen experimentell sehr häufig vorzukommen.

4. Die Möglichkeit eines Übergangs der Induktion zur Katalyse ist für die Koppelung durch eine Zwischenstufe des Induktors typisch. Dagegen ist in diesem Falle, wie ersichtlich, eine Vermehrung der Kon-

zentration der aktiven Zwischenstufe während der Reaktion (bei konstanter Eisenkonzentration) nicht möglich und daher das Eintreten der Selbstinduktion vollständig ausgeschlossen[1]).

5. Eine besondere Besprechung verdient unter den Oxydationsmitteln auch dasjenige, welches von allen spezifischen, stofflichen Eigenschaften am freiesten ist, nämlich der elektrische Strom: Eine positiv (anodisch) polarisierte unangreifbare Elektrode ist äquivalent einem Oxydationsmittel, eine kathodisch polarisierte — einem Reduktionsmittel[2]).

Da in dem Induktionstypus, den wir besprochen haben, nur der Induktor eine spezifische Rolle spielt, so kann sowohl der Aktor, wie der Acceptor durch eine entsprechend polarisierte unangreifbare Elektrode ersetzt werden. Es können mithin zwei Fälle eintreten, die sich am besten an (zum Teil fingierten) Beispielen[3]), mit Ferrosalz als Induktor, klar machen lassen.

a. Wenn die Elektrode die Rolle des Aktors übernimmt, so ist folgender Fall denkbar: Ein Reduktionsmittel (z. B. Indigotin) wird an einer anodisch polarisierten Platinelektrode nicht oder sehr langsam oxydiert; wird etwas Ferrosalz zugesetzt, so wird nicht bloss dieses, sondern auch das ursprünglich schlecht depolarisierende Reduktionsmittel oxydiert: durch den Strom wird zunächst Eisenperoxyd erzeugt, welches seinerseits Indigo oxydiert[4]).

b. Wenn die polarisierte Elektrode die Rolle des Acceptors übernimmt, so würde der Versuch etwa folgende Gestalt haben: Einer

---

[1]) Mit Ausnahme solcher Fälle, wo der Aktor für sich eine Selbstinduktion verursachen kann (Permanganat, Bromat, Ferrat).

[2]) Zwar können formell — wie dies häufig gemacht wird — die elektrolytischen Oxydationen und Reduktionen auf die Wirkung der primär entstandenen Sauerstoff-, bzw. Wasserstoffbeladung der Elektroden geschoben werden, doch weisen die elektrolytischen Oxydations- und Reduktionsvorgänge einige Eigentümlichkeiten auf, die uns berechtigen, sie gesondert zu besprechen.

[3]) Über die wirklich ausgeführten Versuche wird später berichtet werden.

[4]) Möglicherweise gehören in dieses Gebiet die von Müller (Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 516. 1900/01) gemachten Beobachtungen, dass die elektrolytische Ausbeute an Perjodat zunimmt, wenn gleichzeitig Chlorion oxydiert wird, ferner die Beobachtung von Elbs und Schönherr (Zeitschr. f. Elektrochemie **2**, 245. 1895), dass die Persulfatausbeute wächst, wenn gleichzeitig *Cl*-Ion elektrolytisch oxydiert wird. Es ist aber (wenigstens für den letztern Fall) eine ganz andere Erklärung möglich: Durch die gleichzeitige Oxydation des *Cl*-Ions wird die Elektrode länger verhindert, passiv zu werden (vgl. Luther und Brislee, Diese Zeitschr. **45**, 216. 1903). Näheres darüber siehe in einer demnächst erscheinenden Arbeit von Petrenko.

Platinkathode wird in der Lösung eines Oxydationsmittels (Permanganat, Chromsäure u. s. w.) eine kathodische Polarisation erteilt, die oberhalb des Oxydationspotentials $Fe^{\cdot\cdot} - Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ liegt, bei der also $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ noch nicht zu $Fe^{\cdot\cdot}$ reduziert wird. Die „elektrolytische Reduktionsgeschwindigkeit" sei gering, der Reststrom klein. Fügt man der Lösung in der Nähe der Elektrode Ferrosalzlösung zu, so entsteht chemisch Eisenperoxyd, welches an der Elektrode leicht elektrolytisch zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ reduziert wird; während der „chemischen" Oxydation des $Fe^{\cdot\cdot}$ steigt also die Depolarisationsgeschwindigkeit, und die Stromstärke nimmt zu.

Man kann beide Fälle als induzierte Elektrodenvorgänge bezeichnen und auf sie alle Überlegungen anwenden, die oben auf rein chemischen Vorgängen gemacht wurden; insbesondere gilt hier auch das, was über die Möglichkeit einer Katalyse gesagt wurde.

6. In naher Beziehung zu dem soeben besprochenen Verhalten der Induktion gegenüber dem elektrischen Strom steht das, was vermutungsweise über das E. M. Verhalten von Oxydations-Reduktionsgemischen, während der Reaktion, gesagt werden kann. Auf den ersten Anblick könnte es möglich erscheinen, mit Hilfe elektromotorischer Messungen, die Seite 792 besprochene Frage zu beantworten, ob das entstehende Peroxyd des Induktors nur ein rascheres Oxydationsmittel oder auch ein stärkeres ist. Wenn man aber berücksichtigt, dass die gemessene elektromotorische Kraft einem bestimmten Vorgange entsprechen muss (Haber[1]), Luther (loc. cit.), den man häufig nicht kennt, dass ferner selbst im sogenannten stromlosen Zustande die verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten an der Elektrode eine wesentliche Rolle spielen, so sieht man, dass die experimentelle Beantwortung der Frage auf diesem Wege nicht möglich ist. Daher sind zwar Fälle der „induzierten Potentialerhöhung" denkbar, doch wird es sich a priori nicht sagen lassen, was die wirkliche Ursache der gemessenen Potentialbeeinflussung ist. Eine typische Potentialerhöhung, die dieser Klasse angehört, würde etwa folgende Erscheinung bieten: Ein Oxydationsmittel (z. B. Chromsäure) erteilt einer eingetauchten Elektrode eine bestimmte elektromotorische Kraft; durch Zusatz von Ferrosalz steigt das Oxydationspotential (wegen der Bildung von Eisenperoxyd), während Ferrisalz diese Erhöhung nicht bewirkt. Ob auf die von Ochs[2]) mitgeteilten Fälle der Erhöhung des Oxydationspotentials durch Zusatz von Ferrosalz, ferner auf einige von uns beobachteten Fälle die obige Erklärung

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 441 (1901).

[2]) Über Oxydations- und Reduktionsketten, Dissertation, Basel 1895.

passt, ist zur Zeit noch unentschieden. Bei unsern Versuchen waren stets deutliche Unterschiede gegenüber den Parallelversuchen mit Ferrisalz vorhanden, während Ochs darüber nichts mitteilt. Bei Ochs kann es sich also auch um eine durch (Übertragungs-)Katalyse erhöhte Potentialdifferenz handeln, welche einen Potentialhub bei den praktischen Messungen vortäuschen kann (vgl. Ostwalds Referat über die Ochssche Arbeit[1]) und Luther[2])).

Eine elektrische Eigentümlichkeit, die mit der leichtern Oxydierbarkeit des Ferrosalzes zu Eisenperoxyd im Zusammenhange steht, sei hier noch kurz erwähnt. Wenn Ferroion durch eine Anode primär zu Peroxyd oxydiert wird, und dieses nicht absolut unbeständig ist, so kann der Fall eintreten, dass nach Unterbrechung des primären Stromes das Oxydationspotential nicht sinkt, sondern noch weiter steigt, indem jetzt die elektromotorische Kraft des Übergangs Fe^{V}/Fe^{III} zur Geltung kommt. Die Auseinandersetzungen der Seite 793 geben die Erklärung. Bei der Oxydation von Ferrosalz ist dies zwar noch nicht beobachtet worden, wohl aber in andern Fällen. Offenbar kann dies Verhalten bei jedem Stoff mit drei Oxydationsstufen eintreten, dessen mittlere unter den Versuchsbedingungen in sich stabil ist, also freiwillig nicht in die beiden äussern zerfällt. Das Eintreten, bzw. Nichteintreten der Erscheinung hängt natürlich von spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten ab.

In allen bis jetzt betrachteten Fällen war der Induktor ein Reduktionsmittel, es sind aber auch Fälle dieser Klasse denkbar, wo der Induktor und der Acceptor Oxydationsmittel sind, und mithin der Aktor ein Reduktionsmittel ist. Um auf einen derartigen Fall die gleiche Erklärung wie oben anwenden zu können, müsste man annehmen, dass der Induktor von dem Aktor primär zu einem Superreducid, bzw. Hypoxyd reduziert wird, welches seinerseits den Acceptor reduziert. Ein fingiertes Beispiel wäre etwa folgendes: ein passendes Oxydationsmittel (Acceptor) wird von metallischem Zink (Aktor) praktisch nicht reduziert. Wird zu dem Gemenge Salpetrigsäure (Induktor) zugesetzt, so wird diese vom Zink primär zu Hydroxylamin (Superreducid) reduziert, welches seinerseits den Acceptor reduziert, wobei es bis zu Stickstoff oxydiert wird.

B. Induktion, unabhhängig von der spezifischen Natur des Acceptors und Induktors.

Koppelung durch Zwischenstufe des Aktors.

In vielen Hinsichten anderer Eigentümlichkeiten, als die Reaktionen der vorigen Klasse, zeigen die Induktionen, bei denen die koppelnde Zwischenstufe aus dem Aktor entsteht. Die spezifische Natur des Aktors spielt daher die Hauptrolle, während die chemische Natur des Acceptors

[1]) Diese Zeitschr. 19, 187 (1896). [2]) loc. cit.

und Induktors weniger wichtig ist. Solche Fälle sind, wenn auch nicht so zahlreich, doch in genügender Anzahl bekannt, und zwar können sowohl Beispiele angeführt werden, in welchen der Aktor ein Oxydationsmittel, als auch solche, in denen der Aktor ein Reduktionsmittel ist.

Einige typische Fälle sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Aktor	Induktor	Acceptor	Beobachter
HNO_3	*Zn, Cd*	*HJ*	
"	"	Indigo	
$HBrO_3$	SO_2	As_2O_3	*Schilow*
"	CH_2O	"	"
"	$Fe^{\cdot\cdot}$	"	"
"	*HBr*	"	"
"	SO_2	Indigo	*Schaer*
$KMnO_4$	$Mn^{\cdot\cdot}$	Oxalsäure	*Kessler, Harcourt*
"	*CHOOH*	"	*Schilow*
"	zahlreiche Reduktionsmittel	Indigo, Oxysäuren, *HCl*, H_2O_2 u. s. w.	
Weinsäure	*HClO*	$Cu^{\cdot\cdot}$	*Millon*
"	H_2O_2. O_3	"	*Schilow*
"	O_2	"...	*Traube*
"	*HClO*	$Au^{\cdot\cdot\cdot}$	*Luther*
Magnesium	J_2	Alkohole, Äther	*Zelinsky*
"	Br_2	"	"

a. Wenn wir als Beispiel die erste der oben angegebenen Reaktionen betrachten, so ist es sehr wahrscheinlich, dass der Gesamtvorgang in folgende Zwischenreaktionen zerlegt werden kann:

$$1.\quad HNO_3 + Zn = ZnO + HNO_2,$$

$$2.\; 2HNO_2 + 2HJ = J_2 + 2NO + H_2O.$$

In diesem Falle wird also die primäre und sekundäre Reaktion durch eine Zwischenstufe des Aktors gekoppelt, die in der Oxydations-Reduktionsreaktion (Aktor + Induktor) entsteht und ihrerseits in der gleichen Weise mit dem Acceptor reagiert.

b. Ein wesentlich anderes Schema nimmt Haber[1]) bei einer Reihe von Sauerstoffaktivierungen an, bei denen die Natur des Acceptors und des Induktors bis zu einem gewissen Grade willkürlich ist. Nach dem Haberschen Schema wird Sauerstoff von dem Acceptor zu Hydroperoxyd reduziert, jedoch stellt sich hierbei alsbald ein Gleichgewicht ein.

$$1.\quad O_2 + H_2O + \text{Acceptor} \rightleftarrows H_2O_2 + \text{Acceptor}_{ox}.$$

Wenn der Induktor die Fähigkeit hat, Hydroperoxyd zu reduzieren:

$$2.\quad H_2O_2 + \text{Induktor} = H_2O + \text{Induktor}_{ox},$$

[1]) Diese Zeitschr. **34**, 513 (1900); **35**, 81 (1900); Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 441 (1901).

so wird hierdurch der Fortschritt der Reaktion 1. von links nach rechts ermöglicht[1]).

Dasselbe Schema kann man auch auf beliebige andere Aktoren mit drei Oxydationsstufen übertragen, z. B.:

$$\underset{\text{Aktor}}{2\,HBrO_3} + \underset{\text{Acceptor}}{As_2O_3} \rightleftarrows \underset{\text{Acceptor}_{\text{ox.}}}{As_2O_5} + \underset{\text{Zwischenstoff}}{2\,HBrO_2} \quad .$$

$$\underset{\text{Zwischenstoff}}{HBrO_2} + \underset{\text{Induktor}}{2\,SO_2} = \underset{\text{Aktor}_{\text{red.}}}{HBr} + \underset{\text{Induktor}_{\text{ox.}}}{2\,SO_3}$$

Der Hauptunterschied zwischen den beiden Schemata besteht offenbar darin, dass im Schema (a) der Zwischenstoff mit dem Acceptor sehr rasch reagieren muss; während im Schema (b) der Zwischenstoff nicht oder sehr langsam mit dem Acceptor reagieren darf. Es ist hierbei zu beachten, dass in allen den Fällen, wo der Induktionsfaktor nicht gleich 1 ist, die Zusammensetzung des Zwischenstoffes verschieden angenommen werden muss, je nachdem man die Induktion nach dem Schema (a) oder nach dem verallgemeinerten Haberschen Schema (b) formuliert.

Eine Reihe von charakterisischen Eigentümlichkeiten sind für beide Erklärungsarten gemeinsam, und wir wollen daher zunächst das Schema (a), wo der Acceptor durch die Zwischenstufe des Aktors oxydiert, resp. reduziert wird, näher besprechen, und zwar fassen wir zunächst die Fälle ins Auge, wo der Aktor ein Oxydationsmittel ist.

1. Da die aktive Zwischenstufe aus dem Aktor entsteht, so muss derselbe verschiedene Oxydationsstufen (mindestens drei) besitzen, von welchen die mittlere, bzw. die mittlern den Acceptor rascher oxydieren müssen, als die ursprüngliche (höchste) des Aktors. Die chemische Natur des Induktors und des Acceptors hat im übrigen keinen wesentlichen Einfluss auf die Erscheinung. Beide Bedingungen (die zweite allerdings nur bis zu einem gewissen Grade) sind in den oben angegebenen Beispielen in der Tat erfüllt: Als Aktoren finden wir Salpetersäure, Bromsäure, Permanganat, welche bei der Reduktion eine Reihe von Zwischenstufen liefern können, die im allgemeinen viel reaktionsfähiger sind, als die ursprünglichen Aktoren selbst (HNO_2; $HBrO_2$, $HBrO$, Br_2; H_2MnO_4, MnO_2, Mn_2O_3). Als Induktoren (SO_2, $Fe^{\cdot\cdot}$, Br', CH_2O für Bromsäure; $Mn^{\cdot\cdot}$, $CHOOH$ und zahlreiche andere Reduktionsmittel für Permanganat) sind anderseits Stoffe bekannt, welche

[1]) Auch auf die Induktionen der Klasse A lässt sich formell das Habersche Schema anwenden, doch ist z. Z. kein Fall bekannt, wo eine derartige Formulierung berechtigt wäre.

durchaus verschiedenen Klassen der chemischen Systematik angehören; das gleiche scheint auch für die Acceptoren der Fall zu sein. Es muss betont werden, dass in dieser, wie auch in der vorigen Klasse, keine vollkommene Unabhängigkeit von der Natur des Induktors und Acceptors vorliegt: So z. B. spielt bei der Reaktion: $HBrO_3 + Fe'' + As_2O_3$ eine Komplexbildung zwischen Ferroion und Arsenigsäure sicher eine mitwirkende Rolle; ferner scheint auch Schwefligsäure in manchen Fällen eine spezifische Rolle zu spielen, so dass entweder an das Auftreten komplexer Sulfite oder an die Entstehung einer Perschwefligsäure gedacht werden könnte (vergl. Seite 791). Es bleiben aber Fälle, wo die Induktion am befriedigendsten durch Annahme von Zwischenstufen des Aktors erklärt werden kann ($HBrO_3 + CH_2O + As_2O_3$; $HNO_3 + Zn + J'$; $HMnO_4 + CHOOH + C_2O_4H_2$ u. a.).

2. Wenn wir nun die Frage stellen, ob im Falle der Koppelung durch eine Zwischenstufe des Aktors ein partieller Potentialhub möglich ist, d. h. ob die vergrösserte Reaktionsgeschwindigkeit des Acceptors nur auf einer Verminderung der „passiven Widerstände" beruht, oder ob auch eine Erhöhung der „treibenden Kraft" denkbar ist, so kommen wir zu demselben Schlusse, welcher auch bei der Besprechung der Klasse A. (Zwischenstufe des Induktors) gemacht wurde; nämlich dass ein partieller Potentialhub zwar eine mögliche, aber keineswegs eine notwendige Eigenschaft derartiger Induktionen ist.

Wenn wir nämlich auf diesen Fall die energetischen Überlegungen über das elektromotorische Verhalten von Stoffen mit mehrern Oxydationsstufen anwenden, so ersehen wir, dass die durch Reduktion entstandene Zwischenstufe des Aktors nicht bloss ein rascheres, sondern auch ein stärkeres Oxydationsmittel, als der ursprüngliche Aktor, sein kann. Dies tritt dann ein, wenn bei den Versuchsbedingungen die mittlere Zwischenstufe für sich labil ist und freiwillig in die höhere (Aktor) und niedrige ($\text{Aktor}_{red.}$) zerfallen kann, also sich nicht umgekehrt aus diesen beiden Komponenten zu bilden vermag. In Fig. 3 ist die Stufenleiter der Oxydationspotentiale für diesen Fall abgebildet.

Wie ersichtlich, muss in diesem Falle der Induktor ein kräftiges Reduktionsmittel (d) sein, um den Aktor bis zur Zwischenstufe zu reduzieren; die entstandene Zwischenstufe kann aber mit dem Oxydationspotential *c* wirken, also auch solche Acceptoren oxydieren, welche von dem ursprünglichen Aktor überhaupt nicht oxydiert werden können (z. B. solche, deren Oxydationspotential *e* zwischen *c* und *b* liegt). In solchen Fällen kann von einem partiellen Potentialhub gesprochen werden.

Anderseits ist, analog dem Seite 793 Gesagten, der Potentialhub keineswegs notwendig, es sind vielmehr Fälle denkbar (und sogar wahrscheinlich), wo das erste Reduktionsprodukt des Aktors zwar kein stärkeres, sondern nur ein geschwinderes Oxydationsmittel ist, als der ursprüngliche Aktor.

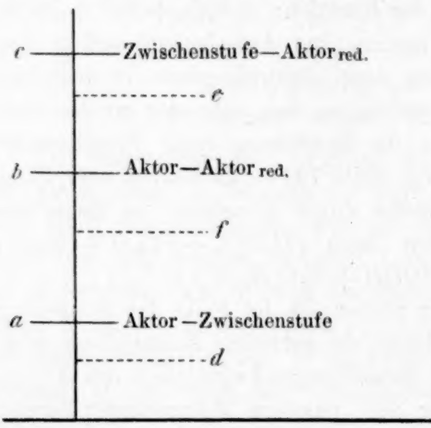


Fig. 3.

3. Wenn die Koppelung durch eine mittlere Zwischenstufe des Aktors bedingt wird, so ist die Möglichkeit vorhanden, dass diese aktive Stufe bei der Wechselwirkung der höhern und niedrigen Oxydationsstufe des Aktors (eventuell indirekt) entstehen kann[1]), d. h., dass die niedrige Stufe des Aktors die Rolle des Induktors übernimmt. Da die Konzentration der niedrigen Stufe im Laufe der Reaktion in dem Masse, als der Aktor reduziert wird, sich vermehrt, so wird auch ihre Wirkung immer grösser, und die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit dem Fortschreiten der Reaktion zu. Solche Fälle können als „Selbstinduktion" betrachtet werden und sind in der Tat beobachtet worden; auch durch kinetische Untersuchungen[2]) ist es wahrscheinlich gemacht worden, die „Selbstinduktion", welche bei den Oxydationen mit $HBrO_3$ und $HMnO_4$ beobachtet wird, auf Zwischenreaktionen der höhern Oxydationsstufen mit den niedrigern ($HBrO_3 + HBr$, bezw. $HMnO_4 + MnO$) zurückgeführt werden kann.

4. Wie leicht ersichtlich, ist in dieser Klasse der Induktion ein Übergang zur Katalyse nicht denkbar, so dass in typischen Fällen (wenn nicht eine Katalyse durch die besondere Natur des Induktors bedingt ist, vgl. Abschnitt A. 3.) das Eintreten einer katalytischen Periode ausgeschlossen ist.

5. Die Beziehungen, in welchen der Fall der Koppelung durch eine Zwischenstufe des Aktors zu der elektrischen Reduktion steht, ist ganz denen analog, welche Seite 794 auseinandergesetzt wurde. Da in diesem

[1]) Wenn nur drei Oxydationsstufen des Aktors in Frage kommen, so kann dies natürlich nur bei Induktionen ohne partiellen Potentialhub eintreten.

[2]) Schilow, Diese Zeitschr. **42**, 641 (1903) und Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2735 (1903).

Falle sowohl der Induktor wie der Acceptor als unspezifische Bestandteile auftreten, so sind Fälle denkbar, und zum Teil bekannt, wo der elektrische Strom eine dieser beiden Funktionen übernimmt.

a. In dem folgenden Beispiele wirkt der Strom als Induktor: reduziert man eine angesäuerte jodionhaltige Nitratlösung mittels einer unangreifbaren Kathode, so wird das Jodion zu Jod oxydiert. Der Vorgang lässt sich offenbar durch folgende Gleichungen darstellen:

$$HNO_3 - F = HNO_2,$$
$$HNO_2 + HJ = \tfrac{1}{2} J_2 + NO + H_2O.$$

Derartige Fälle können „elektrolytische Induktion" genannt werden.

b. Einen Fall, wo der Strom Acceptor ist, bietet die elektrolytische Reduktion der Bromsäure. Diese wird an Platinelektroden nur sehr langsam reduziert, der Reststrom ist dabei, selbst bei ziemlich erheblicher kathodischer Polarisation, gering. Fügt man etwas Schwefligsäure zu, so entstehen die sehr leicht weiter reduzierbaren Reduktionsprodukte (in diesem Falle vorwiegend Br_2), wodurch die Stromstärke steigt:

$$HBrO_3 + SO_2 = HBrO_2, \text{ resp. } Br_2,$$
$$Br_2 - F = 2Br'.$$

Diese Erscheinung kann als „induzierte Elektrolyse" bezeichnet werden, und es ist in diesem Falle eine „Selbstinduktion" möglich.

6. Auch das gemessene Oxydationspotential eines Oxydationsmittels kann durch Zusatz eines Reduktionsmittels erhöht werden. Solche Fälle sind z. B. bei $HMnO_4$ und $HBrO_3$ denkbar und zum Teil bekannt. Dass eine derartige induzierte Erhöhung des beobachteten Oxydationspotentials kein Beweis dafür ist, dass die Zwischenstufe ein stärkeres Oxydationsmittel ist, wurde Seite 795 auseinandergesetzt.

Eine Erscheinung, die ein Analogon zu der Seite 796 besprochenen nachwirkenden Überpolarisation bildet, nimmt in diesem Falle die Gestalt einer sogenannten „positiven" Polarisation an: durch kathodische Polarisation kann die Elektrode (im entgegengesetzten Sinne, wie bei der gewöhnlichen Polarisation) noch stärker oxydierend werden (vergl. Seite 803).

Wenn wir zu den Fällen übergehen, in welchen der Aktor ein Reduktionsmittel, Acceptor und Induktor Oxydationsmittel sind, so ist das Bild der Erscheinung sozusagen ein Spiegelbild des eben geschilderten. Die aktive Zwischenstufe entsteht in diesem Falle durch eine teilweise Oxydation des Aktors, wobei das entstandene Produkt entweder ein stärkeres Reduktionsmittel sein kann oder eine grössere Reak

tionsfähigkeit, als der ursprüngliche Aktor, besitzen muss; so ist z. B. sehr wahrscheinlich, dass bei der Oxydation von Weinsäure zuerst (labile) Produkte (Glyoxal, Formylglykolsäure, Glyoxylsäure u. s. w.) entstehen, welche die Reduktion von Kupferoxyd viel rascher bewirken, als Weinsäure selbst:

$$\text{Weinsäure} + HClO \rightarrow \text{Glyoxal u. s. w.},$$

$$\text{Glyoxal} + CuO \rightarrow Cu_2O + \text{Oxalsäure}, CO_2 \text{ u. s. w.}$$

Die Unabhängigkeit von der Natur des Induktors und des Acceptors ist für diesen Fall experimentell bestätigt; als Acceptoren können Kupferoxyd, Goldoxyd und Permanganat auftreten; als Induktoren Hypochlorit, Hydroperoxyd, Ozon und Sauerstoff, schliesslich kann als Induktor auch der elektrische Strom (Anode) angewandt werden: Es lässt sich Kupferoxyd, Goldoxyd und Permanganat in Gegenwart von Weinsäure an der Anode reduzieren, was auf die elektrolytische Oxydation von Weinsäure und die Bildung von unbeständigen Oxydationsprodukten zurückzuführen ist.

Im Anschluss an die Seite 784 (Fussnote) gemachten Erörterungen über Nachwirkungserscheinungen sei hier noch auf die entsprechenden Beobachtungen bei der Elektrolyse der Weinsäure aufmerksam gemacht[1]): Die alkalisch reagierende Fehlingsche Lösung gibt an der Anode Kupferoxydulausscheidung, wird dagegen eine alkalische Tartratlösung elektrolytisch oxydiert und unmittelbar darauf mit Fehlingscher Lösung versetzt, so erhält man bei Zimmertemperatur keine (sofortige) Kupferoxydulausscheidung. Eine in saurer Lösung elektrolytisch oxydierte Weinsäure zeigt auch beim nachträglichen Zusatz zu Fehlingscher Lösung die Kupferoxydulreaktion sofort, verliert aber momentan diese Fähigkeit, wenn sie zunächst mit überschüssigem Alkali versetzt wird. Hieraus folgt, dass die eigentliche aktive Zwischenstufe schon bei Zimmertemperatur fast momentan durch Alkali zerstört wird. In diesem Falle kann sie mithin weder Glyoxal, Glykolaldehyd, noch Glyoxylsäure sein, die durch Alkali nur langsam verändert werden[2]).

Zu derselben Klasse der Induktionserscheinungen gehört auch (in gewissem Sinne) der Fall, welcher von Zelinsky angegeben ist[3]), nämlich die Reaktionen:

---

[1]) Vergl. Diese Zeitschr. **42**, 646, Anmerkung (1902). Ferner Hofer und Moest, Lieb. Ann. **323**, 284 (1902) und Kekulé, Lieb. Ann. **131**, 88 (1864).

[2]) Es liegen Andeutungen vor, dass primär Vinylaldehyd, resp. Vinylglykol entsteht.

[3]) Ein Bericht über diese Reaktion ist bis jetzt nur als kurze Notiz erschienen (Über die chemische Rolle der Katalysatoren" loc. cit.). Die Erklärung der Koppe-

$$Mg + {}^1/_2 J_2 = Mg^I J,$$
$$Mg^I J + CH_3OH = Mg^{II} JOCH_3 + {}^1/_2 H_2.$$

Die Annahme einer primären Bildung eines Magnesiumoxydulsalzes wird hierbei durch anderweitige Versuche, insbesondere das Verhalten des Magnesiums als Anode[1]) gestützt. Es sei hierbei noch erwähnt, dass nach Versuchen von Baborowsky eine Magnesiumanode viel rascher Permanganat reduziert, als der gleiche Magnesiumstab ohne Stromdurchgang.

In vielen Hinsichten ähnliche „elektrolytische Induktionen" beobachtet man bei Reduktion von Chlorat an Kupfer- und Zinkanoden[2]). Während aber bei Kupfer der „Mechanismus" der Reduktion relativ leicht zu verstehen ist, muss man bei Zink ein Zinkoxydul annehmen. Dies erscheint bei der Ähnlichkeit des Zinks und Magnesiums nicht unmöglich und wird auch durch die Tatsache wahrscheinlich gemacht, dass ausser Kupferelektroden auch Zinkelektroden die Erscheinung der „positiven Polarisation" zeigen[3]).

Bb. Das verallgemeinerte Schema von Haber.

Wie bereits auf Seite 797 erwähnt, lässt sich das von Haber für Sauerstoff aufgestellte Schema allgemein in der Gestalt schreiben:

1. Aktor + Acceptor $\rightleftarrows$ Zwischenstufe des Aktors + Acceptor_{ox}.
2. Zwischenstufe des Aktors + Induktor = Aktor_{red} + Induktor_{ox},

oder auch, wenn der Aktor ein Reduktionsmittel ist:

1. Aktor + Acceptor $\rightleftarrows$ Zwischenstufe des Aktors + Acceptor_{red}.
2. Zwischenstufe des Aktors + Induktor = Aktor_{ox} + Induktor_{red}.

Charakteristisch für das Habersche Schema ist die Auffassung, dass die Reaktion (1) dadurch ermöglicht, resp. befördert wird, dass eins der Reaktionsprodukte der Gleichung (1) (die Zwischenstufe des Aktors) durch den Induktor entfernt wird, wodurch das Gleichgewicht

lung und die Angabe über die stöchiometrischen Verhältnisse des Induktionsfaktors verdanken wir einer mündlichen Mitteilung von Herrn Prof. Zelinsky (Moskau).

[1]) Vergl. die Angabe der Literatur bei Baborowsky, Ber. d. d. chem. Ges. **36,** 2719 (1903). Vergl. auch White, Journ. Soc. Chem. Ind. **22,** 132 (1903).

[2]) Borrows, Journ. of phys. Chem. **6,** 417 (1902); Bancroft, Trans. Amer. electr. Soc. **1,** 65 (1902); Brochet, Compt. rend. **136,** **155** (1903); Bull. soc. chim. Paris (3) **29,** 156 (1903); Tommasi, Compt. rend. **136,** 1005 (1903). Vergl. dagegen Voege, Journ. of phys. Chem. **3,** 577 (1899). Siehe ferner Binz, Zeitschr. f. Elektrochemie **5,** 5 (1898/99).

[3]) Vergl. Wiedemann, Elektrizität, II. Band, S. 1052. Die Versuche sind im hiesigen Laboratorium von Herrn Inglis z. T. nachgeprüft und bestätigt worden.

gestört wird. Es ist übrigens ersichtlich, dass auch dann eine Koppelung eintreten kann, wenn die Gleichung (1) keinem Gleichgewicht, sondern einer sehr langsam verlaufenden Reaktion entspricht; denn auch dann wird das Wirkungspotential des Aktors dadurch erhöht, dass sein erstes Reaktionsprodukt durch die rasche Reaktion mit dem Induktor dauernd auf einer sehr geringen Konzentration gehalten wird.

1. Die spezifische Natur des Acceptors und Induktors spielt mithin im Haberschen Schema nur insofern eine Rolle, als der Acceptor den Aktor nur bis zur Zwischenstufe reduzieren, resp. oxydieren soll, während der Induktor sehr rasch mit der Zwischenstufe (rascher als mit dem Aktor selbst) reagieren soll. Der Aktor dagegen muss mindestens drei Oxydationsstufen haben.

2. Wie aus den obigem ersichtlich ist, wird nach dem verallgemeinerten Haberschen Schema die Vergrösserung der Reaktionsgeschwindigkeit ursächlich auf eine Vergrösserung der „treibenden Kraft“, das heisst des Wirkungspotentials des Aktors zurückgeführt. In dieser Hinsicht bildet auch das verallgemeinerte Habersche Schema wiederum nur einen Spezialfall der Klasse von Aktivierungserscheinungen, die von Bodländer[1] (für den Spezialfall der Sauerstoffaktivierung) als „Aktivierung durch Wechsel des Mediums“ bezeichnet worden sind, und die auch „Aktivierung durch prädisponierende Wahlverwandtschaft“ genannt werden können. Denn bei Haber, wie bei Bodländer, handelt es sich offenbar darum, dass das chemische Potential des Aktors dadurch verstärkt wird, dass das primär aus ihm entstehende Produkt in irgend welcher Weise entfernt wird. Wenn z. B. das Zwischenprodukt Hydroperoxyd ist, so kann diese Entfernung nicht bloss durch weitere Reduktion (Haber) stattfinden, sondern auch durch chemische Bindung (z. B. durch BaO) oder auch durch Oxydation (z. B. mit $KMnO_4$) oder endlich auch in gewissen Fällen durch katalytische Zerstörung (z. B. durch Platin oder Enzyme).

Dieselben Möglichkeiten der Entfernung des ersten Reaktionsprodukts des Aktors durch Rückbildung des Aktors, sowie durch Bindung und katalytische Zersetzung des Zwischenprodukts liegen natürlich auch bei andern Oxydations- und Reduktionsmitteln vor. So z. B. können die gekoppelten Vorgänge:

$$\begin{cases} \text{Phenol} + J_2 \rightleftarrows \text{Jodphenol} + HJ \\ 5HJ + HJO_3 = 3J_2 + 3H_2O \end{cases}$$

$$\begin{cases} \text{Phenol} + J_2 \rightleftarrows \text{Jodphenol} + HJ \\ 2HJ + Ag_2O = 2AgJ + H_2O \end{cases}$$

nach diesem Schema aufgefasst werden.

Da indes in diesen und ähnlichen Fällen entweder überhaupt keine Koppelung, sondern Katalyse vorliegt, oder eine der beiden gekoppelten Reaktionen keine reine Oxydations-Reduktionsreaktion ist[2]), so gehören sie nicht mehr unter die Reaktionen,

[1]) Über langsame Verbrennung. Samml. chem. und chem.-techn. Vorträge, herausg. von Ahrens. Stuttgart 1889. Seite 481.

[2]) Abgesehen von den komplizierteren Fällen, wo der komplexbildende Stoff seinerseits durch eine Oxydations-Reduktionsreaktion gebildet wird.

auf die wir unsere Betrachtungen beschränken wollten (Seite 779). Derartige Fälle sollen daher zunächst ausser Betracht bleiben.

3. Bezüglich der elektromotorischen Beziehung gilt für das Habersche Schema mutatis mutandis dasselbe, was Seite 801 gesagt wurde. Das eigentümliche Verhalten von Ozonelektroden: die Steigerung des beobachteten Oxydationspotentials durch kathodische Polarisation, resp. die positive Polarisation[1]) lässt sich wahrscheinlich am besten nach dem Haberschen Schema erklären.

Die charakteristischen Eigentümlichkeiten der Klassen A. und B. können in folgender Tabelle zusammengefasst werden:

	A. Aktor und Acceptor unspezifisch.	B. Induktor und Acceptor unspezifisch.
1.	Zwischenstufe des Induktors.	Zwischenstufe des Aktors.
2.	Drei Oxydationsstufen des Induktors erforderlich.	Drei Oxydationsstufen des Aktors erforderlich.
3.	Partieller Potentialhub während der Koppelung möglich.	
4.	Katalyse möglich.	Katalyse unmöglich.
5.	Selbstinduktion unmöglich.	Selbstinduktion möglich.
6.	Strom als Aktor möglich.	Strom als Induktor möglich.
	Strom als Acceptor möglich.	Strom als Acceptor möglich.
7.	Erhöhung der elektromotorischen Kraft während der Koppelung möglich.	

C. Induktion, unabhängig von der spezifischen Natur des Aktors und Induktors.

(Koppelung durch Zwischenstufe des Acceptors.)

Da theoretisch dieser Fall zwar denkbar, aber äusserst unwahrscheinlich ist, und da ferner keine konkreten Beispiele, welche dieser Klasse zugezählt werden könnten, bekannt sind, so lassen wir diesen Fall ausser Betracht.

II. Induktion mit zwei spezifischen Bestandteilen.

Während in den vorigen Abschnitten Fälle betrachtet wurden, bei denen bloss einer der drei Stoffe spezifische Eigenschaften haben musste, gehen wir jetzt zur Besprechung solcher Induktionen über, bei denen zwei von den beteiligten Stoffen spezifische Eigenschaften aufweisen und mithin nicht ohne weiteres durch beliebige andere Oxydations-, resp. Reduktionsmittel ersetzt werden können. Derartige Fälle sind experimentell in grosser Anzahl bekannt, und die Tatsache, dass hier die

[1]) Luther und Inglis, Diese Zeitschr. **43**, 203 (1903).

Natur von zwei Stoffen eine spezifische Rolle spielt, spricht dafür, dass zwischen diesen beiden Stoffen zunächst irgend eine Reaktion eintritt, die aber nicht ein Oxydations-, resp. Reduktionsvorgang sein kann — denn andernfalls wäre a priori nicht einzusehen, weshalb die beiden Stoffe gewisse spezifische Eigentümlichkeiten haben müssen und nicht auch durch andere Oxydations-, resp. Reduktionsmittel ersetzt werden können. Es handelt sich mithin um Vorgänge, bei denen die beiden spezifischen Stoffe zunächst ohne Wechsel ihrer Oxydationsstufe (resp. Valenz) irgendwie miteinander in Wechselwirkung treten. Derartige Reaktionen können in einer Salzbildung, einer Komplexbildung, Addition u. s. w. bestehen. Wir wollen im folgenden die Produkte derartiger Reaktionen zwischen den Stoffen X und Y kurz als Komplexe $(X.Y)$ bezeichnen, ohne damit etwas anderes sagen zu wollen, als dass in dem Reaktionsprodukt die beiden Stoffe X und Y die gleiche Oxydationsstufe haben, wie vor der Reaktion.

Die Bildung eines Komplexes lässt noch nicht ohne weiteres die Ursache der Koppelung ersehen. Man muss daher annehmen, dass entweder die Komplexe als solche rascher reagieren, als die ursprünglichen Stoffe, oder aber dass die Komplexbildung in diesen Fällen nur der Bildung des eigentlichen aktiven Zwischenstoffes vorangeht und dessen Entstehung bedingt.

Endlich kann nach den Ausführungen auf Seite 804 eine Komplexbildung zwischen den Umwandlungsprodukten die treibende Kraft erhöhen und dadurch die Induktion bewirken.

Da je zwei von drei Stoffen eine spezifische Rolle spielen können, so sind a priori drei verschiedene Fälle denkbar:

Natur beliebig	Natur spezifisch
Aktor	Induktor, Acceptor
Induktor	Aktor, Acceptor
Acceptor	Aktor, Induktor

Tatsächlich fallen aber die beiden letzten Klassen praktisch zusammen, denn die grösste Mehrzahl hierher gehöriger bekannter Fälle zeigen rein erfahrungsmässig die Erscheinung der gegenseitigen Induktion[1]): die Oxydations-Reduktionsreaktion: Aktor + B wird durch die gleichzeitige (Oxydations-Reduktions-)Reaktion: Aktor + C beschleunigt; anderseits wird aber bei denselben drei Stoffen auch die Oxydations-Reduktionsreaktion: Aktor + C durch die Oxydations-Reduktionsreaktion: Aktor

[1]) Die gegenseitige Induktion ist kein notwendiges Charakteristikum dieser Klasse, doch sind bisher keine typischen Repräsentanten ohne gegenseitige Induktion bekannt. Vgl. Jorissen, Zeitschr. f. Farb- u. Textilchemie **2**, Heft 22 (1903).

$+B$ beschleunigt. In solchen Fällen kann mithin jeder der beiden Stoffe B und C in demselben Reaktionssystem sowohl als Induktor, wie als Acceptor bezeichnet werden. Wir werden dementsprechend diese beiden Fälle in einem gemeinsamen Abschnitt besprechen.

D. Induktion, unabhängig von der spezifischen Natur des Aktors.

Koppelung durch Komplexe (Acceptor—Induktor).

Derartige Induktionen scheinen sehr häufig zu sein, und man kann viele Fälle anführen, welche äusserlich zwar andern Klassen angehören, doch durch Komplexbildung zwischen dem Acceptor und dem Induktor am besten erklärt werden können. Die Ansicht, dass eine Induktionserscheinung durch Komplexbildung erklärt werden kann, ist zuerst von Wagner[1]) ausgesprochen worden, gelegentlich des Studiums der Reaktion: Permanganat + Ferroion + Chlorion, bei der von Wagner eine komplexe Ferrochlorwasserstoffsäure angenommen wird. Man muss in solchen Fällen annehmen, dass der Komplex als Ganzes mit dem Aktor reagiert, so dass auch der Acceptor mit in die Reaktion gezogen wird.

Als Beispiel für Induktionen, wo diese Erklärung am wahrscheinlichsten ist, sind einige Fälle in der Tabelle angegeben:

Aktor	Induktor	Acceptor.	Beobachter
H_2CrO_4, $HMnO_4$	As_2O_3	Weinsäure	*Kessler, Schilow*
"	Sb_2O_3	"	"
"	FeO	"	*Kessler, Manchot*
"	As_2O_3	Andere Oxysäuren	*Schilow*
$HMnO_4$	FeO	Chlorion	*Wagner*
O_2	"	Arsenigsäure	*Manchot*
"	"	Oxalsäure, Oxysäuren	"
Cl_2	"	Weinsäure	*Fenton*
$KBrO_3$, $K_2S_2O_8$	"	Arsenigsäure	*Schilow*
O_2	$Cu^{\cdot}$	Hydroschwefligsäure	*Meyer*
Ag	"	Schwefeligsäure	*Stas*

Über den Charakter der Koppelung durch Komplexbildung zwischen Acceptor und Induktor können wir folgende allgemeine Betrachtungen aufstellen:

1. Da eine Komplexbildung nur zwischen Stoffen, welche bestimmte chemische Eigenschaften besitzen, eintreten kann, so können die Stoffe, die als Acceptoren oder als Induktoren an der Erscheinung beteiligt sind, nur in bestimmten Grenzen variiert werden: Es müssen jedenfalls ähnliche oder analoge Stoffe sein. Für alle Reaktionen,

[1]) Diese Zeitschr. **28**, 33 (1899).

welche in der Tabelle angegeben sind, ist dies wirklich der Fall; so sind von Kessler für die Reaktion Chromsäure + Weinsäure als Induktoren eine Reihe von Stoffen angegeben, welche leicht Komplexe mit Weinsäure geben, anderseits hat sich bei näherer Untersuchung[1]) der Kesslerschen Fälle herausgestellt, dass anstatt Weinsäure auch andere Oxysäuren (Milch-, Apfel-, Citronen-, Mandelsäure) angewandt werden können, die ebenfalls Komplexe analog dem Brechweinstein geben.

An dieser Stelle sei nochmals bemerkt, dass häufig eine Komplexbildung zwischen Acceptor und Induktor gleichzeitig neben andern Induktionsursachen auftritt, resp. die Bildung der in Klassen A und B anzunehmenden Zwischenstufen erleichtert. So z. B. tritt in der Reaktion Bromsäure + Ferroion + Arsenigsäure neben der Koppelung durch intermediäre Bildung von $HBrO_2$ (oder Fe^V) auch eine solche durch Ferroarsenit auf[1]). Dasselbe gilt wahrscheinlich auch bei der Reaktion Sauerstoff + Ferroion + As_2O_3[2]), resp. Chromsäure + Ferroion + Weinsäure, wo neben der Eisensuperoxydbildung komplexe Eisenverbindungen eine Rolle spielen können.

Wie aus der Definition dieser Klasse folgt, ist die spezifische Natur des Aktors von keiner Bedeutung, was in der Tat für die angeführten Beispiele erfüllt ist.

2. Eine Erhöhung der „treibenden Kraft“ scheint bei dieser Art der Koppelung auf den ersten Anblick nicht möglich zu sein, da sich die Komplexe freiwillig bilden, also stabil sind. Es muss aber die Tatsache berücksichtigt werden, dass der Komplex durch die Reaktion zwischen dem Induktoranteile und dem Aktor zerstört wird. Der hierbei frei werdende Acceptor (resp. labile Derivate desselben) hat jedenfalls ein höheres chemisches Potential, als der ursprüngliche Acceptor; er ist in dem sogenannten „status nascendi“, d. h. er kann mit Stoffen reagieren, mit denen der stabile Acceptor nicht oder nur sehr langsam reagiert. Die vorstehende Deutung besagt nichts anderes, als mit den Worten: „der Komplex reagiert als Ganzes“, ausgesprochen wird.

Eine andere Möglichkeit für die Vergrösserung der „treibenden Kraft“ kann durch die Seite 804 erwähnte Bildung eines Komplexes aus den definitiven Oxydationsstufen des Acceptors und Induktors bedingt sein. Experimentell sichere Induktionen dieser Klasse sind nicht bekannt, und es sollen daher nur einige fingierte Beispiele zur Illustration angeführt werden. Es wäre z. B. denkbar, dass Aldehyd durch gleichzeitige Oxydation von Ferrosalz mitoxydiert wird, weil das entstehende Ferriacetat sehr wenig dissociiert ist; es ist das Reduktionspotential sowohl des

[1]) Schilow, loc. cit. [2]) Manchot, loc. cit.

Ferroions, wie des Aldehyds verstärkt, weil die entstehenden Produkte sich gegenseitig binden. Ein umgekehrter Fall wäre etwa die Reduktion von Halogenwasserstoffsäuren bei gleichzeitiger Reduktion von Kuprisalz; hier erhöht die Bildung des schwer löslichen Kuprohaloids die Oxydationspotentiale der Übergänge $CuO \rightarrow Cu_2O$ und $HBrO_3 \rightarrow HBr$. Da in solchen Fällen die schliesslichen Reaktionsprodukte des Acceptors und des Induktors nicht dieselben sind, wie sie ohne Induktion sein würden, so wollen wir vorläufig diese Fälle ausser Betracht lassen.

Wie aus diesen Überlegungen über die Ursachen der Koppelung hervorgeht, braucht keiner der drei beteiligten Stoffe mehr als zwei Oxydationsstufen zu haben, und zwar gilt dies sowohl für die Erklärung durch Reaktionen des Komplexes als Ganzes (Accpetor—Induktor), wie auch für die Erklärung durch Erhöhung der treibenden Kraft durch Bildung eines Komplexes ($Acceptor_{ox.}$. $Induktor_{ox.}$), resp. ($Acceptor_{red.}$. $Induktor_{red.}$).

3. Aus der Definition, sowie aus der Annahme, dass Komplexe zwischen Acceptor und Induktor für die Erscheinung bestimmend sind, ist es leicht zu sehen, dass keine Regeneration des Induktors während der Reaktion eintreten kann, es ist also in typischen Fällen ein Übergang zur Katalyse ausgeschlossen. Ebensowenig ist eine Vermehrung der Konzentration des Induktors während der Reaktion möglich, so dass das Eintreten einer Selbstinduktion in diesem Falle nicht denkbar ist.

4. Die Verhältnisse, in welchen diese Klasse zum Strom steht, ist leicht im voraus zu bestimmen. Da nur die Natur des Aktors beliebig variiert werden kann, so kann der Strom nur als Aktor an der Erscheinung sich beteiligen. Wir können uns z. B. Fälle vorstellen, wo die elektrolytische Oxydation eines Stoffes dadurch beschleunigt wird, dass wir ein zweites elektrolytisch leicht oxydierbares Reduktionsmittel zusetzen, welches mit dem ersten Stoff ein Komplex bildet. Wie aus dem früher Gesagten folgt, kann diese Beschleunigung nicht nur auf grössere elektrolytische Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch auf eine Verstärkung des Reduktionspotentials zurückgeführt werden. Zu ähnlichen Folgerungen führen auch die Überlegungen bezüglich der Erhöhung der treibenden Kraft infolge der Komplexbildung zwischen Reaktionsprodukten des Acceptors und Induktors.

E. und F. Induktion, unabhängig von der spezifischen Natur des Acceptors, bezw. Induktors.

Koppelung durch Komplexe (Aktor.Induktor), bezw. (Aktor. Acceptor).

Wie auf der Seite 806 besprochen wurde, wird in diesen Fällen die Entstehung des eigentlichen aktiven Zwischenstoffs durch die vor-

hergehende Bildung eines Komplexes (Aktor. Induktor), resp. (Aktor. Acceptor) bedingt. Da der Induktor und Acceptor einen unter sich gleichen, dem Aktor entgegengesetzten Charakter bezüglich der Beteiligung an Oxydations- und Reduktions-Reaktionen zeigen, so sind mithin die obigen Komplexe als Verbindungen eines Oxydatiosmittels mit einem Reduktionsmittel aufzufassen, ohne dass hierbei zunächst die beiden Komponenten ihre ursprüngliche Oxydationsstufe verändern[1]). Derartige Komplexe lassen sich in vielen Fällen vorstellen: Ferrochromat, Ferropersulfat, Silbersulfit, Chlorochromsäure resp. Chromylchlorid, Äthylnitrat, Cellulosennitrat, Ammoniumhypochlorit, Ammoniumnitrit u. s. w. sind Beispiele für derartige Verbindungen[2]). Mehr Schwierigkeit macht die Vorstellung, dass Sauerstoff oder Hydroperoxyd sich an ein Reduktionsmittel addieren können, was, wie ersichtlich, ein Spezialfall ist. Hierauf muss etwas näher eingegangen werden, da gerade ein grosser Teil der Sauerstoffaktivierungen in diesen Abschnitt gehört.

Bekanntlich nehmen Engler, Bach, Wild und andere an, dass bei der Sauerstoffaktivierung zunächst ein „Peroxyd" entsteht, und dass die Bildung des „Peroxyds" dadurch bedingt wird, dass Sauerstoff als „ganze Molekel" sich an den autoxydablen Stoff „anlagert"; das entstehende „Peroxyd" kann also als eine Verbindung des Aktors (Sauerstoff) mit dem Induktor (autoxydabler Stoff) angesehen werden.

Auf den ersten Blick ist dieser Fall wenig vom Falle A. verschieden, wo die Koppelung ebenfalls durch ein „Peroxyd" des Induktors zustande kommt, es sind aber Gründe vorhanden, welche erkennen lassen, dass die beiden Erscheinungen zwei verschiedenen Klassen zuzuordnen sind, und dass die gleiche Bezeichnung „Peroxyd" für die in beiden Fällen auftretenden Zwischenprodukte unzweckmässig ist. Denn während im Falle A. (Seite 790), z. B. bei Ferrosalz als Induktor, das „Peroxyd" durch Oxydation des Ferrosalzes (mittels eines beliebigen Oxydationsmittels entsteht, also eine höhere Oxydationsstufe[3]) ist, als das Endprodukt (Ferrisalz), hätten wir es in dem zweiten Falle —

[1]) Eine gegenseitige partielle Oxydation, resp. Reduktion ist zwar nicht ausgeschlossen, doch darf hierbei keiner der beiden Komponenten bis zu der definitiven Stufe gehen. In folgendem benutzen wir die im Text gemachte vereinfachende Annahme.

[2]) Dass solche Komplexe nicht nur bei Sauerstoffaktivierungen, sondern auch bei andern Induktionen in Betracht kommen können, ist zuerst von Schilow (Diese Zeitschr. 42, 652. 1903) bei der Reaktion $NH_4OH + HClO + KMnO_4$ angenommen worden.

[3]) Nach Manchot (loc. cit.) Fe_2O_5.

wenn z. B. Sauerstoff der Aktor ist — mit einem Additionsprodukt zwischen Eisenoxydul und Sauerstoff zu tun. Dieser Unterschied wird von Engler besonders energisch betont.

Derartige „Komplexe" lassen sich formell am einfachsten als Salze des Hydroperoxyds, resp. des Sauerstoffs auffassen, ebenso wie Oxyde und Hydroxyde als Salze des Wassers. Bei Hydroperoxyd ist es ohne weiteres verständlich; bei Sauerstoff hilft man sich am einfachsten damit, dass man formell die Salze von einem hypothetischen Hydrat des Sauerstoffs („Sauerstoffsäure") ableitet. In Konstitutionsformeln liesse sich dies folgendermassen verdeutlichen:

$$\begin{matrix} OH \\ | \\ OH \end{matrix} \qquad Me\Big\langle\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} OH \\ | \\ OH \end{matrix} = Me\Big\langle\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} + 2H_2O$$

Hydroperoxyd — Salz des Hydroperoxyds

$$O_2 + H_2O = O\Big\langle\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}; \qquad Me\Big\langle\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\Big\rangle O = Me\Big\langle\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\Big\rangle O + 2H_2O.$$

„Sauerstoffsäure" — Salz der „Sauerstoffsäure"

Nach dieser Auffassung halten wir es nicht für unwahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von Sauerstoff, z. B. auf Benzaldehyd, primär durch Addition ein Sauerstoffsalz („Oxygenid") des Orthobenzaldehyds entsteht, $C_6H_5CH\Big\langle\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\Big\rangle O$, welches dann sekundär, event. indirekt in das von Bodländer[1]) angenommene, von v. Baeyer und Villiger[2]) isolierte Benzoylhydroperoxyd: $C_6H_5C\Big\langle\begin{matrix} O \\ O.O.H \end{matrix}$ übergeht. Letzteres kann als Hydroperoxydderivat der Benzoesäure aufgefasst werden.

Wie aus obigem ersichtlich, sind mithin „Peroxyde" denkbar, die bei gleicher elementaranalytischer Zusammensetzung durchaus verschiedene Eigenschaften („Konstitution") haben müssen. So z. B. ist ein „Sauerstoffsalz" („Oxygenid") des zweiwertigen Chroms denkbar, das isomer mit dem Anhydrid der Chromsäure (Wassersalz des sechswertigen Chroms) ist:

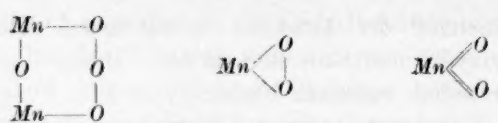
$$Cr\Big\langle\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\Big\rangle O \quad \text{und} \quad Cr\begin{matrix} =O \\ =O \\ =O \end{matrix},$$

ebenso, wie z. B. ein Hydroperoxydsalz und ein Sauerstoffsalz des zweiwertigen Mangans isomer, resp. polymer dem Wassersalz des vierwertigen Mangans sein können:

---

[1]) Bodländer, loc. cit. Seite 470.

[2]) v. Baeyer und Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 858 (1900).



Das, was wir sagen wollen, wird wohl am klarsten, wenn wir auf die Analogie hinweisen, die die obigen Fälle mit der bekannten Isomerie der Verbindungen: PbS_2O_8 haben. Diese Formel kann bekanntlich[1]) sowohl dem Sulfat des vierwertigen Bleies, wie dem Persulfat des zweiwertigen Bleies zukommen:

$$Pb\begin{matrix} \diagup SO_4 \\ \diagdown SO_4 \end{matrix} \qquad Pb\begin{matrix} \diagup SO_4 \\ \mid \\ \diagdown SO_4 \end{matrix}$$

Aus dem Gesagten geht hervor, dass die durch Oxydation und die durch Addition entstandenen „Peroxyde“ selbst bei gleicher Zusammensetzung zu durchaus verschiedenen Klassen gezählt werden müssen, und dass ferner die übliche Zweiteilung der Nomenklatur der Peroxyde[2]) wahrscheinlich später einmal durch eine Dreiteilung zu ersetzen sein wird, da jedenfalls noch „Oxygenide“ (Derivate des Sauerstoffhydrats) denkbar und zum Teil sogar bekannt sind.

Wegen der wesentlichen Verschiedenheit der auf den verschiedenen Wegen entstandenen „Peroxyde“ desselben Elements brauchen dieselben natürlich keineswegs die gleiche Zusammensetzung zu besitzen. In der Tat hat Manchot gefunden, dass das Eisenperoxyd, welches bei der Autoxydation des Eisenoxyduls mit Sauerstoff entsteht, die Zusammensetzung FeO_2 (bezw. Fe_2O_4) besitzt, dagegen bei der Oxydation von Ferroion mit andern Oxydationsmitteln das Peroxyd Fe_2O_5 gebildet wird.

Da mithin die „Holoxyde“ und „Oxygenide“ von Reduktionsmitteln sich ohne Zwang als Spezialfälle der allgemeinen Klasse: „Komplexe zwischen Oxydationsmitteln und Reduktionsmitteln“ betrachten lassen, so können wir uns jetzt zur Hauptfrage wenden, wann und warum derartige Komplexe unter Umständen Induktionserscheinungen hervorrufen können. Da die Komplexe gleichzeitig ein Oxydations- und Reduktionsmittel enthalten, so können sie eine intramolekulare Oxydations-Reduktionsreaktion eingehen. Sie sind in sich instabil[3]), doch können die intramolekularen Oxydations-Reduktionsreaktionen erfahrungsmässig sehr

---

[1]) Elbs und Fischer, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 343 (1900).

[2]) Ozonide, Antozonide (Schönbein), wahre Superoxyde, Polyoxyde (Mendelejeff); Holoxyde, Superoxyde (Traube). Vergl. auch Melikoff und Pissarjewsky (Zeitschr. f. anorg. Chemie **18**, 59 (1898) und spätere Abhandlungen).

[3]) Abegg, Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 569 (1903).

langsam verlaufen. Bei dieser intramolekularen Reaktion können nun zwei verschiedene Möglichkeiten eintreten:

A. Die Oxydationskapazitäten der beiden Anteile des Komplexes sind gleich. Dann gehen die beiden Komponenten intramolekular glatt in ihre definitiven Oxydationsstufen über, ohne dass nach aussen irgendwelche Wirkung ausgeübt werden kann. Ein hypothetisches Beispiel für einen derartigen Fall wäre der Übergang von Stannopersulfat in Stannisulfat.

B. Die Oxydationskapazitäten der beiden Anteile sind nicht gleich. Dann kann die intramolekulare Reaktion (wegen der Unmöglichkeit freier Valenzen, resp. freier elektrischer Ladungen) nur unter gleichzeitiger extramolekularer Oxydation, resp. Reduktion stattfinden, oder aber es müssen neue Oxydations-, resp. Reduktionsmittel entstehen, die ihrerseits mit dem Acceptor reagieren, also als eigentliche aktive Zwischenstufe betrachtet werden können. Die Zwischenstoffe können rein formal auch da angenommen werden, wo sie nicht isoliert und aus chemischen Gründen wahrscheinlich nicht isolierbar sind.

Wir wollen als Beispiel die Thielesche Reaktion wählen ($NH_3 + HOCl +$ Oxydationsmittel), um unsere Ansicht an einem konkreten Falle zu erläutern. Wie von Cross und Bewan[1]) nachgewiesen ist, bildet sich beim Zusammentreffen von Ammoniak und Hypochlorit zunächst Ammoniumhypochlorit. Dieses ist eine Verbindung eines Oxydationsmittels mit einem Reduktionsmittel und könnte in verschiedenen Richtungen intramolekular reagieren:

a. Der Zerfall findet nach der Gleichung statt:

$$NH_4OCl \rightarrow HCl + NH + H_2O \text{ (oder } NH_3O).$$

Beim Zerfall entsteht die definitive Oxydationsstufe des Induktors ($HClO$), nämlich HCl, während aus dem Aktor (NH_3) eine höhere Oxydationsstufe, aber ein geschwinderes Reduktionsmittel (NH oder NH_3O) entstanden ist, die den Acceptor reduzieren kann. Diese Art der Koppelung läuft mithin auf den Fall B. (Seite 796) hinaus, mit dem Unterschiede, dass die Entstehung der Zwischenstufe des Aktors durch die vorangehende Komplexbildung bedingt ist.

b. Der Zerfall kann nach der Gleichung stattfinden:

$$NH_4OCl \rightarrow \tfrac{1}{2} N_2 + H_2O + H_2Cl.$$

Ein derartiger Zerfall ist aus chemischen Gründen natürlich höchst unwahrscheinlich, die Formeln sollen daher nur zur Illustration der zu besprechenden Koppelungsmöglichkeit dienen.

[1]) Proc. Chem. Soc. 1890, 22.

Charakteristisch für diesen Zerfall wäre die Tatsache, dass hierbei aus dem Aktor sein definitives Oxydationsprodukt (hier ist N_2 angenommen) entsteht, während der Induktor ($HClO$) superreduziert wird (vergl. Seite 796). Das entstandene Superreduzid (Chlorperhydrür) würde dann den Acceptor reduzieren und die eigentliche Ursache der Koppelung sein. Dieser Fall würde der Klasse A. (Seite 790) entsprechen.

c. Endlich lässt sich der Zerfall des Komplexes mit dem Verbrauch des Acceptors nach dem Haberschen Schema gekoppelt denken:

$$\alpha.\quad NH_4OCl \rightleftarrows NH + H_2O + HCl,$$
$$NH + KMnO_4 = N_2O_3 + H_2O + \ldots,$$

oder auch:

$$\beta.\quad NH_4OCl \rightleftarrows H_2Cl + N_2,$$
$$H_2Cl + KMnO_4 = HCl + \ldots,$$

vergl. Seite 803.

Hier würde $KMnO_4$ die Reaktion $NH_3 + HOCl$ induzieren, gleichzeitig aber auch $HOCl$ die Reaktion $KMnO_4 + NH_3$. Wir hätten also einen Fall der gegenseitigen Induktion, wie es in der Tat bei den Beispielen dieser Klasse beobachtet wird.

Genau dieselben Überlegungen lassen sich mutatis mutandis auf solche Fälle anwenden, wo der Aktor ein Oxydationsmittel ist: wenn z. B. angenommen wird, dass bei der Reaktion: $Fe^{\cdot\cdot} + H_2CrO_4 +$ Acceptor zuerst Ferrochromat entsteht, welches erst bei seinem Zerfall die Oxydationswirkungen ausübt, so kann man sich folgende Fälle vorstellen:

a. $FeCrO_4 = Fe^{III} + CrO_2$,
$CrO_2 +$ Acceptor $= Cr_2O_3 +$ Acceptor$_{ox.}$.

b. $FeCrO_4 = Fe^{V} + Cr_2O_3$,
$Fe^{V} +$ Acceptor $= Fe^{III} +$ Acceptor$_{ox.}$.

c. α. $\begin{cases} FeCrO_4 \rightleftarrows Fe^{III} + CrO_2, \\ CrO_2 + \text{Acceptor} = Cr_2O_3 + \text{Acceptor}_{ox.}; \end{cases}$

oder: β. $\begin{cases} FeCrO_4 \rightleftarrows Fe^{V} + Cr_2O_3, \\ Fe^{V} + \text{Acceptor} = Fe^{III} + \text{Acceptor}_{ox.}. \end{cases}$

Es ist ferner zu erwähnen, dass wie im vorigen Abschnitt, auch hier die Komplexbildung der definitiven Oxydationsstufen eine Rolle spielen können. Es wäre z. B. denkbar, dass phosphorige Säure eine induzierende Wirkung auf die Oxydationen mit Permolybdat hervorruft, welche darauf zurückzuführen ist, dass Phosphormolybdänsäure äusserst wenig dissociiert ist. Im Sinne der Ausführung der Seite 804 könnte hierdurch eine Erhöhung des Oxydationspotentials der Permolybdänsäure bedingt sein. Da in diesem Falle wiederum die definitiven Produkte

des Aktors und Induktors nicht dieselben sind, wie sie ohne Koppelung sein würden, so gehören derartige Fälle streng genommen nicht mehr zu den Induktionen, auf welche wir unsere Betrachtungen in vorliegender Abhandlung einschränken wollen (vergl. Seite 779 und 805).

Immer lassen sich die Fälle der Induktion, die durch eine vorhergehende Komplexbildung zwischen dem Aktor und einem der beiden andern Bestandteile bedingt sind, indirekt auf die unter A., B., resp. Bb auseinandergesetzten Ursachen zurückführen.

Ausser den zahlreichen Fällen der Sauerstoffaktivierung bei der Oxydation der organischen Stoffe, wobei primär ein Peroxyd entsteht, sind auch folgende Beispiele bekannt, welche am wahrscheinlichsten auf ein ähnliches Schema zurückgebracht werden können und daher zu dieser Klasse gehören. Sie sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Aktor	Induktor (Acceptor)	Acceptor (Induktor)	Beobachter
Sauerstoff	Ferroion	Arsenigsäure	*Manchot*
„	Chromion	„	„
„	Ceroion	Jodkalium	*Job, Engler*
Chromsäure	Oxalsäure	Indigo	*Jorissen, Prud'homme*
„	Weinsäure	Jodkalium	*Schilow* [1])
„	Oxalsäure	Manganoion	„ [1])
„	Weinsäure	„	„ [1])
Ammoniak, Harnstoff	Hypochlorit, Hypobromit	Permanganat	*Thiele, Schilow*
„ „	„ „	Silberoxyd	*Cavallier, Thiele*
„ „	„ „	Kupferoxyd	*Thiele*

Die charakteristischen Eigentümlichkeiten dieser Klasse der Induktion brauchen nicht explicite besprochen zu werden, da, wie bereits betont wurde, die Koppelungsursache je nach der Art der Entstehung der aktiven Zwischenstufe auf die Schemata der Klassen A, B und Bb zurückgeführt werden kann. Alles, was dort über die Möglichkeit eines partiellen Potentialhubs, über die Beteiligung des elektrischen Stromes, sowie über die Möglichkeit der Katalyse, bezw. der Selbstinduktion gesagt wurde, gilt daher mutatis mutandis auch für die Induktionen der Klasse E. F.

Die Eigentümlichkeiten der Klassen D. und E. F. können in folgende Tabelle zusammengefasst werden:

[1]) Über die induzierte Oxydation von $Mn^{\cdot\cdot}$ und J' durch Chromsäure in Gegenwart von Oxalsäure und Weinsäure wird der eine von uns (Sch.) später berichten. Manganoxydul wird dabei zu Manganoxyd oxydiert.

D. Aktor unspezifisch.	E. F. Induktor bezw. Acceptor unspezifisch.
1. Komplexe [Acceptor. Induktor].	Komplexe [Aktor. Induktor], bezw. [Aktor. Acceptor].
2. Alle drei Bestandteile brauchen nur zwei Oxydationsstufen zu haben.	Einer der Bestandteile muss drei Oxydationsstufen haben.
3. Erhöhung der treibenden Kraft während der Induktion möglich.	
4. Übergang zur Katalyse ausgeschlossen.	Übergang zur Katalyse möglich.
5. Übergang zur Selbstinduktion ausgeschlossen.	Übergang zur Selbstinduktion möglich.
6. Strom als Aktor möglich.	Strom als Acceptor, bezw. als Induktor möglich.
7. Erhöhung der elektromotorischen Kraft während der Koppelung möglich.	

Schluss.

Überblickt man die Gesamtheit des Besprochenen, so sieht man sofort die Schwierigkeit einer brauchbaren Systematik der gekoppelten Vorgänge. Das von uns zunächst gewählte, rein äusserliche Einteilungsprinzip — die Abhängigkeit der Induktion von der spezifischen Natur der drei Bestandteile — ergibt zwar Klassen, deren typische Repräsentanten sich auch durch typisch verschiedene Koppelungsursachen unterscheiden, indes sind überall Übergänge und Unsicherheiten in der Zugehörigkeit zu der einen oder andern Klasse vorhanden; denn, wie im Text wiederholt betont wurde, wirken wahrscheinlich sehr häufig mehrere Induktionsursachen gleichzeitig mit, und anderseits kann die Ursache der Induktion in vielen Fällen nur dann ermittelt werden, wenn man durch eine genügende Anzahl von Spezialuntersuchungen weiss, welche Stoffe eine spezifische Rolle in der Erscheinung spielen. In dieser Hinsicht ist aber noch sehr viel von der Zukunft zu erwarten, denn die Anzahl der bekannten, und besonders die Anzahl der quantitativ untersuchten Fälle ist noch keineswegs gross. Gerade hier aber kann sich die von uns vorgeschlagene Systematik trotz ihres provisorischen Charakters von Nutzen erweisen, denn sie stellt gerade den Grundsatz in den Vordergrund, der in erster Linie für die Beibringung eines neuen und theoretisch verwertbaren Materials von Wichtigkeit ist: **Systematische Variation der drei Bestandteile.** Mit andern Worten sollen neue Induktionsfälle gefunden werden, oder soll eine gegebene

Induktion erklärt, d. h. klassifiziert werden, so kann man von dem bekannten Fall ausgehen und systematisch (d. h. unter successiver vorläufiger Annahme einer der möglichen Induktionsursachen) nacheinander die einzelnen Bestandteile durch andere ersetzen.

Ein zweiter Weg, um neue Induktionserscheinungen zu suchen, ist in den Bemerkungen über die möglichen Ursachen der Koppelung gegeben: Überall, wo ein Stoff drei oder mehr Oxydationsstufen hat, überall, wo „Komplexe" zwischen Stoffen mit mehrern Oxydationsstufen bekannt oder wahrscheinlich sind — überall da wird man auch gekoppelte Oxydations-Reduktionsreaktionen zu suchen haben.

Ein dritter Weg ist endlich bereits in der Einleitung angedeutet: Wenn die experimentell gefundene Ordnung einer Oxydations-Reduktionsreaktion nicht mit der theoretischen Ordnung übereinstimmt, wie sie sich nach Guldberg—Waage—van 't Hoff aus der Anzahl der Ausgangsstoffe ergibt, so muss man die Entstehung von Zwischenstoffen annehmen, die unter Umständen zu gekoppelten Reaktionen Veranlassung geben können.

Diese letztere Bemerkung zeigt uns, dass umgekehrt das Studium von Induktionen, wie überhaupt gleichzeitiger Reaktionen, neben dem Studium der Reaktionsordnung für die Aufklärung des sogen. „Mechanismus" chemischer Vorgänge, insbesondere katalytisch beeinflusster[1]) von Wichtigkeit ist und noch mehr werden kann. Dies gilt natürlich nicht bloss für Oxydations-Reduktionsreaktionen, sondern ganz allgemein. Dass aber die genaue Kenntnis des „Mechanismus" chemischer Reaktionen die nächste Aufgabe der chemischen Kinetik ist, dies steht wohl ausser Zweifel, denn erst wenn gerade in dieser Hinsicht ein grosses, experimentell sicher gestelltes Material zur Verfügung steht, erst dann kann man an die Lösung der beiden Fundamentalfragen der chemischen Kinetik gehen: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der spezifischen Natur der Stoffe, d. h. „der passiven Widerstände", und Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von dem Potentialunterschiede, d. h. „der treibenden Kraft".

[1]) Dies gilt auch für lichtempfindliche Vorgänge. Es ist auffallend, wie viele unter den im Text besprochenen Vorgänge durch Licht beschleunigt werden.

Leipzig, November 1903.

Die Abhängigkeit des Schmelzpunktes beim Glaubersalz vom Druck.

Von

G. Tammann.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Ist die Volumenänderung beim Schmelzen erheblich, so kann für eine gegebene Temperatur der Druck, bei dem die Kristalle mit ihrer Schmelze im Gleichgewicht sind, in folgender Weise aufgesucht werden. Man erniedrigt den Druck zuerst unter den Gleichgewichtsdruck, darauf steigt der Druck von selbstbei konstantem Volumen zum Gleichgewichtsdruck hin, wenn der Stoff sich beim Schmelzen ausdehnt. Steigert man darauf den Druck über den Gleichgewichtsdruck, so sinkt derselbe wegen der Kontraktion bei der Kristallisation zum Gleichgewichtsdruck hin. Zwischen den steigend und fallend erreichten Enddrucken liegt dann der wahre Gleichgewichtsdruck, der in beliebig enge Grenzen eingeschlossen werden kann.

Wenn die Volumenänderung, welche die Schmelzung begleitet, gering ist, so wird dieses Verfahren sehr zeitraubend und es versagt vollständig in der Nähe des Maximums einer Gleichgewichtskurve, bei der die Volumenänderung ihr Vorzeichen ändert. In solchen Fällen kann man die Koordinaten (Druck und Temperatur) der Gleichgewichtskurven nach folgendem Verfahren bestimmen.

Ändert man den Druck in einem Gemenge von Kristallen eines Stoffes und ihrer Schmelze, also in einem System monovarianten Gleichgewichts, so wird sich die Temperatur im System auf der Gleichgewichtskurve ($p = f(t)$) bewegen, wenn die Umwandlungsgeschwindigkeit der Kristalle in die Schmelze und die der Schmelze in Kristalle durch den Wärmezufluss, resp. den Wärmeabfluss aus dem System reguliert wird. Da, wie der Verfasser gezeigt hat, die maximale Schmelz- und Kristallisationsgeschwindigkeit immer die Geschwindigkeit der Kristallisation oder Schmelzung, die dem Wärmefluss entspricht, bedeutend übertrifft, so lange es sich um Schmelzen handelt, die man ihrer Viskosität nach als flüssig bezeichnet, so braucht man nur in ein solches System einen Temperatur messenden Apparat zu bringen und

den Druck in gewissen Intervallen zu ändern, um zum Druck direkt die zugehörige Temperatur des Gleichgewichts ablesen zu können.

Ist der Einfluss des Druckes auf die Temperatur des Gleichgewichts ein geringer, so wird der Wärmeaustausch des Systems mit der Umgebung so langsam vor sich gehen, dass während der Versuchsdauer die Menge der bei der Umwandlung frei werdenden Wärmemenge hinreicht, um während längerer Zeit die Gleichgewichtstemperatur über oder unter der Temperatur der Umgebung zu erhalten. Bei erheblichem Einfluss des Druckes auf die Temperatur des Gleichgewichts wird aber dieses Verfahren gewisse Grenzen in der Geschwindigkeit der Druckänderung und der richtigen Temperaturannahme des thermometrischen Apparates, sowie in der Masse des Stoffes finden.

Steigert man den Druck auf einem System, das ausschliesslich aus Kristallen oder ausschliesslich aus ihrer Schmelze besteht, so steigt ihre Temperatur. Gewöhnlich ist diese Temperatursteigerung bedeutend kleiner, als die Temperatursteigerung auf der Schmelzkurve im Gemenge von Kristallen und ihrer Schmelze[1]). Beim Glaubersalz findet man, weil hier der Druckeinfluss auf den Schmelzpunkt so klein ist, das umgekehrte Verhältnis. Die Änderung der Temperatur, die wegen Druckänderung eintritt, wenn nur Kristalle oder nur Schmelze vorhanden ist, kann man leicht von der Temperaturänderung auf der Schmelzkurve, also für den Fall, dass sowohl Kristalle, als auch ihre Schmelze vorhanden sind, dadurch unterscheiden, dass im ersten Falle die Temperatur schnell auf ein Maximum steigt und dann ziemlich schnell abfällt, während sie im zweiten Falle nach ebenso schneller Steigerung konstant bleibt.

Die Anwendung des Verfahrens der Koordinatenbestimmung der Gleichgewichtskurven, welches sich darauf gründet, dass sich die Temperatur des Gleichgewichts sofort bei der Druckänderung herstellt, hat in einem speziellen Falle, beim Glaubersalz, ein besonderes Interesse, weil hier die Schmelzkurve bei einem leicht erreichbaren Druck durch ein Maximum geht.

Beim Schmelzen des Glaubersalzes, $Na_2SO_4 + 10aq$, bildet sich ein wenig wasserfreies Natriumsulfat und die gesättigte Lösung des wasserfreien Salzes, aus diesen beiden bildet sich das Glaubersalz nur dann zurück, wenn das Gemenge von wasserfreiem Salz und gesättigter Lösung mit einem Kristall von Glaubersalz geimpft wird, oder das Gemenge zur schnellen Bildung von Kristallisationszentren des Glauber-

[1]) G. Tammann, Schmelzen und Kristallisieren, Seite 86 ff. Leipzig, Verlag von J. A. Barth.

salzes auf 0° abgekühlt wird. Das System: Glaubersalz, Natriumsulfat und gesättigte Lösung ist monovariant, das heisst, die Gleichgewichtstemperatur desselben ist eine bestimmte Funktion des Druckes. Mit steigendem Druck wächst die Konzentration der gesättigten Lösung, aber auch beim Druck von 3000 kg pro 1 qcm verschwindet das wasserfreie Natriumsulfat noch nicht. Damit in praxi bei der Druckänderung sich die Gleichgewichtstemperatur sofort von selbst herstellt, muss man der Glaubersalzschmelze einen bedeutenden Überschuss von fein verteiltem, wasserfreiem Natriumsulfat zusetzen, damit sich immer möglichst schnell die Konzentration der gesättigten Lösung herstellen kann.

Es war früher[1]) gezeigt worden, dass die Volumenänderung beim Schmelzen des Glaubersalzes bei kleinen Drucken positiv ist, und dass dieselbe auf der Schmelzkurve mit steigendem Druck durch den Nullwert zu negativen Werten geht. Das Glaubersalz schmilzt also bei kleinen Drucken unter Dilatation, bei höhern Drucken über 750 kg pro 1 qcm aber unter Konzentration.

Da das Glaubersalz von den bisher untersuchten Stoffen der einzige ist, bei dem die Volumenänderung beim Schmelzen bei relativ geringen, leicht erreichbaren Drucken durch den Nullwert geht, so war es wichtig, die aus diesem Verhalten sich ergebenden Schlussfolgerungen näher zu prüfen, da dieselben Verhältnisse, wie der Verfasser bewiesen hat, bei den Schmelzkurven aller Stoffe nur unter bedeutend höhern Drucken sich wiederfinden.

Aus der Clapeyron-Clausiusschen Gleichung folgt für die Richtung der Kurve eines vollständigen, monovarianten Gleichgewichts, dass dieselbe, wenn die Schmelzwärme auf der Gleichgewichtskurve sich nicht wesentlich ändert, mit der Volumenänderung ihr Vorzeichen wechseln muss. Bedeutet in der Gleichung:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v\, T}{R_p} \tag{1}$$

$\frac{dT}{dp}$ den Druckeinfluss für 1 kg pro 1 qcm Drucksteigerung auf die Temperatur des Gleichgewichts, Δv die Volumenänderung beim Schmelzen in ccm pro 1 g des Stoffes, T die Temperatur der Schmelzung und R_p die Schmelzwärme bei konstantem Druck mit Einschluss der äussern Arbeit, gemessen in mechanischem Mass, so ist ersichtlich, dass bei positivem Δv $\frac{dT}{dp}$ positiv ist, der Schmelzpunkt steigt also mit steigendem Druck. Wird $\Delta v = 0$, so ist $\frac{dT}{dp} = 0$, und wird schliesslich Δv

[1]) Loc. cit. Seite 254 ff.

negativ, so sinkt mit steigendem Druck die Temperatur des Gleichgewichts.

Dass diese Forderungen der Theorie beim Glaubersalz in der Tat erfüllt sind, kann durch folgenden qualitativen Versuch gezeigt werden. Man führt die beiden Lötstellen eines Thermoelements aus Konstantan-Kupfer in Glaubersalz mit überschüssigem Natriumsulfat, das sich im Zustande der Schmelzung oder Kristallisation in zwei verschiedenen Gefässen befindet. Hat man dafür Sorge getragen, dass der Druck in einem der Gefässe gesteigert werden kann, so zeigt bei der Drucksteigerung ein die Intensität des Thermostromes messendes Galvanometer an, dass die Temperatur im gepressten Glaubersalz steigt. Ist der Druck von ungefähr 750 kg erreicht, so beginnt bei weiter steigendem Druck die Temperatur zu fallen und sinkt für einen Druck von ungefähr 1500 kg auf die Temperatur des ungepressten Salzes. Bei noch höhern Drucken sinkt der Schmelzpunkt des gepressten Salzes unter den des ungepressten Salzes.

Die wesentlichen Teile des zu den Messungen dienenden Apparates waren folgende. Ein Konstantandraht und ein Kupferdraht wurden durch einen Ebonitkonus, *c*, der die Öffnung des Verschlussstückes des Druckgefässes aus Stahl verschloss, geführt. Das Verschlussstück *dddd*, Fig. 1, wurde mittels einer starken Schraube gegen die Wand des Stahlcylinders bei *ee* gedrückt. Der Druck wirkte auf den Ebonitkonus in der Richtung des Pfeils. Nach einer Drucksteigerung auf 3000 kg war der Ebonitkonus so fest in seine Öffnung gepresst, dass der Verschluss ein vollkommener war. Dasselbe gilt für die beiden konischen Kupferdrähte *a* und *b*. Der Kupferdraht *a* war in seiner Längsrichtung durchbohrt, durch diese Bohrung war der Konstantandraht hindurchgezogen und in der Bohrung fest verlötet. Die Berührungsstelle des mit *b* verbundenen Kupferdrahtes und des den Draht *a* durchsetzenden Konstantandrahtes, welche beide einen Durchmesser von 0·5 mm hatten, lag 7 cm über dem Ebonitkonus mitten in einem Gemenge von Glaubersalz und Natriumsulfat, dessen Gesamtmenge 150 g betrug. Die durch Kautschukschläuche isolierten Drähte *f* aus Konstantan und *g* aus Kupfer führten aus dem Bade, in dem der Stahlcylinder sich befand, zu einem Gefäss, das ebenfalls eine Mischung von Glaubersalz und Natriumsulfat enthielt. In dieser Mischung

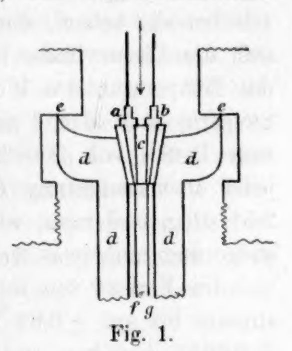


Fig. 1.

befand sich die zweite Berührungsstelle der beiden Drähte. In den Stromkreis war ein Galvanometer nach d'Arsonval von Edelmann in München und ein Kommutator eingeschaltet.

Ausser dem Konstantan-Kupferelement wurde auch noch ein Eisen-Kupferelement mit einer zehnmal geringern elektromotorischen Kraft als das Konstantan-Kupferelement benutzt. Zur Benutzung des Eisen-Kupferelements wurde der konische Draht *a* durch einen ebenso geformten aus Eisen, an den Eisendrähte von 0·5 mm Durchmesser gelötet waren, ersetzt.

Nachdem für das hier in Betracht kommende Temperaturintervall die einem Teilstrich der Galvanometerskala entsprechende Temperaturdifferenz ermittelt war, wurde der Einfluss des Drucks auf die Angaben des Thermoelements untersucht.

Wenn die beiden Kontaktstellen eines Thermoelements gleiche Temperatur besitzen, so kann eine Änderung des Drucks an einer der Kontaktstellen keinen auch noch so geringen Stromfluss verursachen, da man sonst ein perpetuum mobile konstruieren könnte.

Zur Prüfung dieses Satzes wurde, während die eine Kontaktstelle des Eisen-Kupferelements sich im Stahlzylinder in geschmolzenem Glaubersalz befand, die andere Kontaktstelle in dasselbe Bad, in dem sich der Eisenzylinder befand, versenkt. Während des Versuchs wurde die Temperatur des Wasserbades bis auf $\pm 0{\cdot}005^0$ konstant erhalten. Steigerte man den Druck im Zylinder um je 1000 kg pro 1 qcm bis zum Druck von 3000 kg, so zeigte das Galvanometer an, dass nach jeder Drucksteigerung die Temperatur im Stahlzylinder um ungefähr $2{\cdot}5^0$ stieg, und zwar, wie zu erwarten war, bei jeder folgenden Drucksteigerung um etwas weniger als bei jeder vorhergehenden.

Im Verlauf von je zwölf Minuten war die Intensität des Thermostromes bis auf $\pm 0{\cdot}03$ Teilstriche der Galvanometerskala, entsprechend $\pm 0{\cdot}005^0$ gesunken und änderte sich in der folgenden Zeit um nicht mehr als den angegebenen Betrag.

Ein hydrostatisch auf eine Kontaktstelle des Thermoelements wirkender Druck verursacht also, wie zu erwarten war, keinen Strom. Auch auf die Intensität eines Thermostromes übt der hydrostatische Druck auf einer der Kontaktstellen des Thermoelements keinen merklichen Einfluss.

Die eine Kontaktstelle des Thermoelements aus Konstantan-Kupfer tauchte in ein Bad, in dem sich kristallisierendes Glaubersalz befand ($32{\cdot}6^0$), die andere Kontaktstelle befand sich im Stahlzylinder in geschmolzenem Glaubersalz von $35{\cdot}0^0$. Nach einer Drucksteigerung um

2000 kg sank im Verlauf von zwölf Minuten die Differenz der Galvanometerausschläge von 100 Skalenteilen bis auf einen Skalenteil, entsprechend $\pm$ 0·02°. Denselben Betrag erreichten die Temperaturschwankungen des Wasserbades, in dem sich der Stahlzylinder mit der einen Kontaktstelle des Thermoelements befand. Hieraus folgt, dass an den Temperaturangaben keine Korrektionen wegen eines Druckeinflusses anzubringen sind.

Nachdem die Salzmischung an der Lötstelle des Thermoelements im offenen Gefäss geschmolzen und in langsame Kristallisation gebracht war, wurde die Temperatur im Stahlzylinder durch Erhöhung der Badtemperatur auf 35° gesteigert. Da das Glaubersalz im Stahlzylinder während der Beobachtungen nicht umgerührt werden konnte, so erhielt sich die Temperatur in demselben während der Schmelzung, bzw. während der Kristallisation unter erhöhtem Druck nicht ganz konstant. Übertraf die Temperatur des Stahlzylinders die des Schmelzpunktes unter dem Druck von 1 kg pro 1 qcm, so stieg die Temperatur der Lötstelle im Stahlzylinder langsam bis auf 0·06° über die des Glaubersalzes, das im offenen Gefäss umgerührt wurde, und sank um ebensoviel unter diese Temperatur bei langsamer Abkühlung des Stahlzylinders. Infolgedessen wurde nach jeder Drucksteigerung und Bestimmung des Galvanometerausschlags wieder der Druck einer Atmosphäre hergestellt und der Galvanometerausschlag bei diesem Druck von neuem bestimmt. Die Differenzen dieser Ausschläge findet man in der folgenden Tabelle. Nach jeder Änderung des Drucks brauchte man nur zwei Minuten zu warten bis der Galvanometerstand konstant wurde. In dieser Zeit nahm das mit einer dünnen Lackschicht überzogene Thermoelement die Temperatur der Glaubersalzmischung an. Durch Kommutieren des Thermostromes wurde die Wirkung sekundärer Thermoströme eliminiert. Der zweite Teil der Tabelle enthält das Mittel von je drei Versuchen nebst dem Mittel der Abweichungen vom Mittelwert.

Tabelle 1.

Versuche mit dem Eisen-Kupferelement.

1 Skalenteil = 0·273°.

Drucksteigerung von 1 kg pro 1 qcm an	Differenzen der Ausschläge in Skalenteilen nach 3 Minuten		Mittel	Temperatur-änderung
	bei steigendem Druck	bei fallendem Druck		
500	+ 0·7	+ 0·7	+ 0·8	+ 0·22
1000	+ 0·1	+ 0·5	+ 0·3	+ 0·08
2000	— 2·8	— 3·0	— 2·9	— 0·79
3000	— 8·3	—	— 8·3	— 2·26

Versuche mit dem Konstantan-Kupferelement. 1 Skalenteil = 0·0261°

Drucksteigerung von 1 kg pro 1 qcm an	Differenzen der Ausschläge in Skalenteilen nach 3 Minuten		Mittel	Temperatur-änderung
	bei steigendem Druck	bei fallendem Druck		
300	5·3 ± 0·2	5·2 ± 0·4	5·3	0·14
500	9·5 ± 0·2	8·3 ± 0·3	8·9	0·23
750	10·8 ± 0·3	10·1 ± 0·4	10·4	0·27
1000	8·3 ± 0·3	8·3 ± 0·3	8·3	0·22
1000	+ 10·3 ± 1·0			+ 0·27
1500	— 1·0 ± 0·5			— 0·03
2000	— 22·0 ± 1·2			— 0·57
2500	— 43·0 ± 0·3			— 1·13
3000	— 77·3 ± 1·2			— 2·02

Die Volumenänderungen beim Schmelzen des Glaubersalzes wurden früher[1]) nach zwei verschiedenen Verfahren bestimmt. 1. Es wurde die Druckänderung nach dem Schmelzen des Glaubersalzes bei verschiedenen Drucken bestimmt, aus den Druckänderungen ergeben sich die Δv-Werte, wenn man die Druckänderung mit dem Flüssigkeitsvolumen, das man in den Apparat zu jener Druckänderung bei verschiedenen Drucken pressen muss, multipliziert. 2. Es wurden die Kompressibilitäten des Glaubersalzes und seines Schmelzprodukts bei verschiedenen Drucken bestimmt. Multipliziert man die Differenzen dieser Kompressibilitäten mit dem Druck des Intervalls, für das sie gelten, so erhält man ebenfalls die Δv-Werte bei verschiedenen Drucken. In dieser Weise wurden auf zwei verschiedenen Wegen die unter 1 und 2 verzeichneten Δv-Werte in ccm pro 1 g Glaubersalz erhalten.

Tabelle 2.

p	Δv in ccm pro 1 g Glaubersalz		Berechnet nach Interpolationsformel (2)
	nach Verfahren 1	nach Verfahren 2	
180	+ 0·0020	+ 0.0020	+ 0·0019
500	— 0·0006	— 0·0011	± 0·0000
1000	— 0·0037	— 0·0046	— 0·0030
1500	— 0·0061	— 0·0069	— 0·0060
2000	— 0·0110	— 0·0081	— 0·0090

Die folgende Interpolationsformel:

$$\Delta v = 0{\cdot}0030 - 0{\cdot}000006\,p \qquad (2)$$

gibt die Abhängigkeit der Volumenänderungen beim Schmelzen in Zustandspunkten der Schmelzkurve vom Druck wieder.

[1]) Loc. cit. Seite 259.

Führt man diese Gleichung in die Gleichung (1) ein und setzt für $R_p = 51{\cdot}5$[1]) Kal. $\times$ 42·8, so ist:

$$\frac{T}{R_p} = 0{\cdot}137,$$

es folgt also:
$$\frac{dT}{dp} = 0{\cdot}0030 \frac{T}{R_p} - 0{\cdot}000006 \frac{T}{R_p}. \qquad (3)$$

Integriert man diese Gleichung unter der Voraussetzung, dass $\frac{T}{R_p}$ sich auf der Schmelzkurve nicht ändert, so folgt, wenn der Schmelzpunkt des Glaubersalzes bei $p = 0$ kg pro 1 qcm bei 32·6° liegt:

$$t - 32{\cdot}6 = 0{\cdot}000411\,p - 0{\cdot}00000041\,p^2. \qquad (4)$$

Das Maximum der Schmelzkurve würde beim Druck 500 kg pro 1 qcm liegen.

Im Diagramm (Fig. 2) sind die nach dem thermometrischen Verfahren gefundenen Koordinaten der Schmelzkurve des Glaubersalzes mit den aus Formel (4) berechneten zusammengestellt. Die Punkte be-

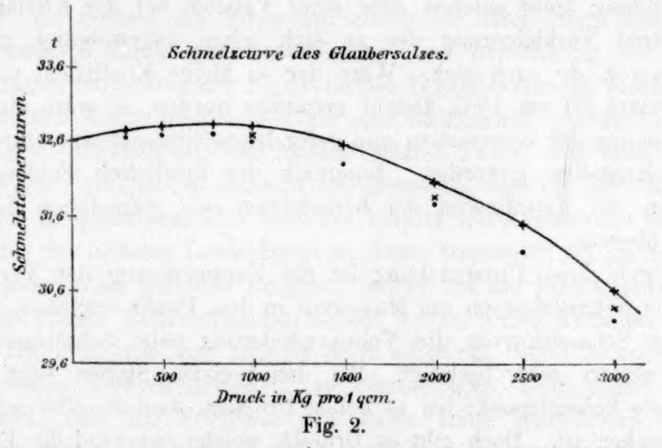


Fig. 2.

ziehen sich auf die nach Formel (4) berechneten Schmelztemperaturen, die liegenden Kreuze auf die mit dem Eisen-Kupferelement und die stehenden Kreuze auf die mit dem Konstantan-Kupferelement ermittelten Schmelztemperaturen.

Ausserdem sind in folgender Tabelle die mit dem Konstantan-Kupferelement bestimmten Änderungen der Schmelztemperatur $\Delta t_{\text{gef.}}$ bei Änderung des Drucks von 1 auf p kg mit den nach Formel (4) berechneten Änderungen der Schmelztemperatur $\Delta t_{\text{ber.}}$ zusammengestellt.

[1]) E. Cohen, Diese Zeitschr. **14**, 96 (1894).

Tabelle 3.

Druck p kg pro 1 qcm	$\Delta t_{gef.}$	$\Delta t_{ber.}$
300	+ 0·14	+ 0·09
500	+ 0·23	+ 0·10
750	+ 0·27	+ 0·08
1000	+ 0·22	— 0·00
1500	— 0·03	— 0·30
2000	— 0·56	— 0·85
2500	— 1·13	— 1·53
3000	— 2·02	— 2·46

Man ersieht, dass die aus den Volumenänderungen beim Schmelzen berechnete Schmelzkurve durchweg niedriger liegt als die direkt beobachtete Kurve. Es rührt das wahrscheinlich daher, dass in der Formel (2) der für den Druck $p = 0$ geltende Wert Δv zu klein ausgefallen ist. Der direkten dilatometrischen Bestimmung desselben beim Druck $p = 1$ kg steht die grosse Schwierigkeit der Vermeidung einer Ausscheidung von Luftbläschen während der Kristallisation entgegen. Die Bildung einer solchen oder einer Vakuole bei der Kristallisation zieht eine Verkleinerung des an sich schon ungewöhnlich geringen Wertes von Δv nach sich. Wäre der so kleine Koeffizient von p in der Formel (2) um 10 % kleiner gefunden worden, so wäre die Übereinstimmung der berechneten und gefundenen Schmelztemperaturen eine fast vollständige geworden. Innerhalb der möglichen Fehlergrenzen stimmen die Koordinaten der berechneten und gefundenen Schmelzkurve überein.

Durch diese Untersuchung ist die Voraussetzung des Verfassers, dass die Schmelzkurven ein Maximum in dem Punkt erreichen, in dem auf den Schmelzkurven die Volumenänderung beim Schmelzen durch den Nullwert geht, bestätigt. Bei den meisten Stoffen liegt dieser maximale Schmelzpunkt bei so hohen Drucken, dass derselbe schwierig zu erreichen ist. Doch gibt es Gründe, welche zwingend die Existenz eines solchen Maximums für alle Stoffe fordern. Die Folge der Existenz eines solchen Maximums ist, dass bei hohen Drucken nur der isotrope (flüssige, amorphe) Zustand stabil sein kann.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie.

Über die elektrolytische Dissociation der Pikrinsäure.

Von

V. Rothmund und **K. Drucker**.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Die Frage, weshalb die stark dissociierten Elektrolyte in der Regel dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz nicht gehorchen, sondern mit fortschreitender Verdünnung ein zu langsames Wachsen des Dissociationsgrades zeigen, ist in den letzten Jahren wieder lebhaft diskutiert worden. Die Anregung dazu gab eine Abhandlung von Jahn[1], in welcher eine Lösung der Frage auf einem bis dahin nicht betretenen Wege, nämlich durch Potentialmessungen und Berechnung der Ionenkonzentration auf Grund der Nernstschen Formel, versucht wurde. Die so erhaltenen Werte zeigten sich als sehr verschieden von den aus der Leitfähigkeit abgeleiteten, und daraus schloss Jahn, sich einer zuerst von Noyes[2] vertretenen Ansicht anschliessend, dass die Berechnungsweise des Dissociationsgrades nach der Formel von Arrhenius aus dem Verhältnis der molaren Leitfähigkeit zu ihrem Grenzwert bei unendlicher Verdünnung keine genauen Resultate liefere, da die Beweglichkeit der Ionen bei höhern Konzentrationen erhöht werde. Diese Annahme wurde dann auch mehrfach von anderer Seite adoptiert, wenn es auch nicht gelang, einen direkten Beweis für sie beizubringen. Doch zeigte es sich auch bald, dass die Versuche von Jahn keine hinreichend sichere Grundlage boten, um einen der Hauptsätze der Dissociationstheorie für unrichtig oder ungenau zu erklären. Arrhenius[3], der immer an seinem Standpunkte, dass die aus der Leitfähigkeit berechneten Werte des Dissociationsgrades die richtigen seien, festgehalten hatte, konnte dies nachweisen, und er zeigte ferner, dass sich auch theoretisch gegen die Berechnung der Ionenkonzentration aus Potentialmessungen Einwände erheben lassen. Im weitern Verlaufe der Debatte gab dann Jahn[4])

---

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 545 (1900).

[2]) Diese Zeitschr. **6**, 241 (1890); **9**, 603 (1892).

[3]) Diese Zeitschr. **36**, 28 (1901). [4]) Diese Zeitschr. **37**, 490 (1901).

das Massenwirkungsgesetz in seiner gewöhnlichen Form auf und leitete aus der Annahme, dass zwischen den Ionen eine Wechselwirkung stattfinde, eine modifizierte Formel dieses Gesetzes ab, die noch eine zweite Konstante enthält. Die in dieser Arbeit gegebene Berechnung von Gefrierdepressionen zeigte, was übrigens schon vor zehn Jahren von Arrhenius[1]) ausdrücklich betont und neuerdings von Hausrath[2]) auf Grund seiner Messungen genauer bestätigt worden ist, dass, wenn man die Dissociationsgrade aus Gefrierdepressionen berechnet, die Massenwirkungskonstante einen Gang in der gleichen Richtung aufweist, wie wenn man der Berechnung die Leitfähigkeitswerte zugrunde legt. Es ist damit unzweifelhaft festgestellt, dass die Annahme einer Unrichtigkeit der nach der letztgenannten Methode erhaltenen Werte allein zur Erklärung der in Frage stehenden Anomalie nicht ausreicht.

Einen wesentlichen Fortschritt in der theoretischen Betrachtung bedeutete es, als bald darauf Nernst[3]) die allgemeinen Formeln ableitete, welche sich für das Massenwirkungsgesetz, die Gefrierpunktserniedrigung, die elektromotorische Kraft usw. ergeben, wenn man nicht mehr die einfachen Gasgesetze als in Lösungen gültig betrachtet, sondern durch Einführung von Korrektionsgliedern — Nernst bezeichnet sie für binäre Elektrolyte mit α_1, α_2, α_{12}, α_{13}, α_{21}, α_{23} — der Einwirkung Rechnung trägt, welche die verschiedenen in der Lösung vorhandenen Stoffarten aufeinander ausüben. Es ergibt sich, dass durch diese Erweiterung die Gefrierdepression wie das Massenwirkungsgesetz Korrektionen von gleicher Grössenordnung erfahren, dass es also unzulässig ist, gleichzeitig am Massenwirkungsgesetz eine Korrektion anzubringen und die aus Gefrierdepressionen errechneten Dissociationsgrade als richtig anzusehen. Es dürfen eben überhaupt die Gasgesetze nicht als gültig vorausgesetzt werden, wenn man die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetze erklären will, wie Nernst[4]) Arrhenius gegenüber mit Recht betont. Eine von ähnlichen Voraussetzungen ausgehende und im Anschlusse an die Ableitungen von Planck durchgeführte Rechnung von Jahn[5]) führte zu inhaltlich gleichen Endformeln.

Die nächste Aufgabe musste es nun sein, diese Korrektionsgrössen direkt zu ermitteln, was in einzelnen Fällen auf Grund von Messungen

---

[1]) Diese Zeitschr. **11,** 401 (1893).
[2]) Dissert. Göttingen 1901. Drudes Ann. **9,** 522 (1902).
[3]) Diese Zeitschr. **38,** 487 (1901).
[4]) Diese Zeitschr. **36,** 596 (1901).
[5]) Diese Zeitschr. **41,** 257 (1902).

des Gefrierpunkts und der elektromotorischen Kräfte geschehen ist[1]). Ohne an dieser Stelle auf eine Kritik der Messungen und Rechnungen und auf verschiedene auffällige Ergebnisse derselben einzugehen, können wir doch nicht umhin, unsere Meinung dahin auszusprechen, dass weder den vielen Gefrierpunktsbestimmungen verschiedener Autoren, noch den elektromotorischen Messungen Jahns eine hinreichend grosse Genauigkeit innezuwohnen scheint, dass jene Grössen mit Sicherheit aus ihnen ermittelt werden könnten. Es sei da, um nur ein Beispiel anzuführen, auf den auffallenden und anders als durch Versuchsfehler kaum zu erklärenden Gang hingewiesen, den nach der sorgfältigen Messung von Hausrath[2]) die Molardepression des $NaCl$ mit steigender Verdünnung zeigt.

Für stark dissociierte Stoffe werden nun alle Methoden, durch welche der gesamte osmotische Druck oder der dissociierte Anteil des Elektrolyten direkt gemessen wird, sehr ungenaue Resultate liefern. Im ersten Fall gibt die Messung $i = 1 + \gamma$, und wenn der Dissoziationsgrad γ nahe an 1 liegt, ist der relative Fehler bei der Bestimmung des nichtdissoziierten Anteils $1 - \gamma$ sehr gross, und zwar $\frac{1+\gamma}{1-\gamma}$ mal so gross, als der bei der Bestimmung der Gefrierpunktsdepression oder der mit dieser proportionalen Grösse i auftretende. Bei einer Methode, die uns direkt den Dissoziationsgrad liefert, wie es die Leitfähigkeitsmethode unter Voraussetzung der strengen Richtigkeit des Arrheniusschen Satzes tut, wird der Fehler etwa halb so stark vergrössert, nämlich um das $\frac{\gamma}{1-\gamma}$ fache, bleibt also immer noch sehr bedeutend. Früher, bevor man noch über ein sehr ausgedehntes Versuchsmaterial verfügte, ist es von manchen Seiten für wahrscheinlich gehalten worden, dass in dieser Unsicherheit der Grund der Abnormität der starken Elektrolyte dem Verdünnungsgesetz gegenüber zu suchen sei. Heute ist es freilich kaum mehr zweifelhaft, dass dies wenigstens im allgemeinen und namentlich bei höhern Konzentrationen nicht der Fall ist, aber jedenfalls geht aus dem Vorstehenden hervor, dass die erwähnten Methoden zur quantitativen Verfolgung der Erscheinung wenig geeignet sind, und ihre Genauigkeit zur Berechnung von Korrektionsgliedern zur Zeit kaum ausreichen dürfte.

---

[1]) Goebel, Diese Zeitschr. **42**, 59 (1902). — Vergl. auch die Kritik dieser Arbeit durch Sackur: Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 940 (1902). — Osaka, Diese Zeitschr. **41**, 560 (1902). — Jahn, Diese Zeitschr. **41**, 257 (1902).

[2]) Loc. cit.

Rationeller ist nun zweifellos ein Verfahren, welches direkt den nicht dissociierten Anteil liefert, wie es z. B. die von Nernst und Noyes[1]) studierte Löslichkeitsänderung darstellt. Doch liegt bei dieser Methode eine sehr bedeutende Einschränkung insofern vor, als der nicht dissociierte Teil hier unveränderlich ist, und die einzige Möglichkeit, die Konzentration zu variieren, im Zusatz eines zweiten Stoffes besteht. Diese Beschränkung fällt aber weg, wenn man den Verteilungskoeffizienten des Elektrolyten gegenüber einem nicht dissoziierenden, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel verfolgt. Die Konzentration des nicht dissociierten Anteils im Wasser ist dann nach den bekannten Ausführungen von Nernst proportional der Konzentration im zweiten Lösungsmittel, vorausgesetzt, dass der Stoff in diesem das normale Molargewicht besitzt. Ob dies der Fall ist, und ob im zweiten Lösungsmittel die Gasgesetze ohne Korrektion als richtig angesehen werden dürfen, lässt sich ja leicht z. B. durch Gefrierpunktsbestimmungen ermitteln.

Von diesem Gedanken ausgehend, hatten wir uns die möglichst genaue Untersuchung der Verteilung in einem speziellen Fall vorgenommen. Die Untersuchung wurde vor zwei Jahren begonnen im Laboratorium des Herrn Prof. Nernst, der uns auf die besondere Eignung der Pikrinsäure für diesen Zweck aufmerksam machte und dem wir für wertvolle Ratschläge und das der Untersuchung entgegengebrachte Interesse sehr zu Dank verpflichtet sind. Der ursprüngliche Plan war, an dem einen Beispiel der Pikrinsäure sowohl die Verteilung gegenüber Benzol als auch die Gefrierpunkte wässriger Lösungen mit möglichst grosser Genauigkeit zu messen, aus diesen Messungen die Werte der Nernstschen α-Grössen zu berechnen, daraus den Dissociationsgrad abzuleiten und endlich den so ermittelten, von der elektrischen Leitfähigkeit vollkommen unabhängigen Wert mit dem nach dieser Methode erhaltenen zu vergleichen. Leider gelang es nicht, den Plan vollkommen durchzuführen. Es zeigte sich nämlich, dass mit den Gefrierpunktsbestimmungen doch nicht der Grad von Genauigkeit erreicht wurde, der hier erforderlich wäre. Wir glauben aber, dass sich aus den Verteilungszahlen allein, die sich auf ein ziemlich grosses Konzentrationsintervall erstrecken, schon allgemeine Schlüsse ziehen lassen. Es sei gleich hier bemerkt, dass die Versuche zu dem zunächst unerwarteten Resultat führen, dass die Pikrinsäure dem Massenwirkungsgesetz mit so grosser Annäherung folgt, dass eine Berechnung der Korrektionglieder weder nötig, noch möglich zu sein scheint.

---

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 241 (1890).; **9**, 603 (1892); **26**, 152 (1898).

Als Versuchsobjekt wählten wir, wie eben erwähnt, die Pikrinsäure, und es sei dazu gleich bemerkt, dass uns bis jetzt kein starker Elektrolyt bekannt geworden ist, dem eine gleiche Brauchbarkeit für diesen Zweck zukäme. Die Pikrinsäure gestattet noch an wässriger Lösung von weniger als 0·002 Normalität den Teilungskoeffizienten gegen Benzol zu messen, Benzol aber als zweites Lösungsmittel zu benutzen, erschien uns als besonders zweckmässig, weil es allen andern in Frage kommenden Flüssigkeiten hinsichtlich der Nichtmischbarkeit mit Wasser[1]) und der kryoskopischen Eigenschaften überlegen ist.

Was das befolgte Verfahren anlangt, so ist darüber folgendes zu sagen.

Das Pikrinsäurepräparat wurde successiv aus verschiedenen Lösungsmitteln, Wasser, Alkohol und Benzol, umkristallisiert. Dies geschah in der Absicht, etwaige in der festen Säure lösliche Verunreinigungen durch Variation des Teilungsverhältnisses zwischen fester Phase und Mutterlauge nach Möglichkeit zu entfernen. Es kann sich hierbei um Nitrophenole, insbesondere isomere Trinitrophenole handeln, von denen die letztgenannten ihre Anwesenheit bei der Reinheitsprüfung auf alkalimetrischem Wege nicht zu erkennen geben, während das schärfere Leitfähigkeitskriterium in diesem Falle gänzlich versagt.

Die Titration des fertigen Präparats mit Barytwasser ergab innerhalb der Messungsgenauigkeit den für das Molargewicht 229·14 berechneten Säuretiter. Das Benzol wurde verwendet, so wie es von Kahlbaum als „thiophenfrei" geliefert wird; das Wasser war durch Luft von CO_2 befreites Leitfähigkeitswasser.

Die Flüssigkeiten wurden in Flaschen passender Grösse zusammengebracht und unter vielfachem Schütteln mit der Hand mehrere Stunden im Thermostaten bei 18° ($\pm$ 0·05°) gehalten. Nach dem letzten Schütteln liess man die Flaschen einige Stunden in Ruhe und trug später beim Abmessen mit der Pipette Sorge, dass keine Tropfen der zweiten Flüssigkeit mitgenommen wurden. Zu diesem Zwecke passierte die Lösung vor der Pipette ein kleines Wattefilter. Die Bestimmung der Konzentrationen erfolgte durchweg durch Titration mit Barytwasser — je nach der zu titrierenden Lösung ca. 0·1- oder 0·01-norm. — welches gegen Bernsteinsäure und Kaliumtetroxalat mit Phenolphthaleïn eingestellt und dessen Gehalt mit beiden Normalsubstanzen auf 1—2‰ übereinstimmend gefunden worden war. Als Indikator diente auch bei der

[1]) Vergl. darüber Hantzsch und Sebaldt, Diese Zeitschr. **30**, 295 (1899). — W. Herz, Ber. d. d. chem Ges. **31**, 2669 (1898).

Pikrinsäure Phenolphthaleïn, das den neutralen Punkt durch eine sich deutlich von dem Gelb der Pikratlösungen abhebenden rotgelben Mischfarbe bezeichnet und bei einiger Übung mit ungefähr der gleichen Sicherheit erkennen lässt wie bei der gewöhnlichen alkalimetrischen Methode das Methylorange. Die Benzolphase lässt sich, besonders in den ein geringes Volumen der Lösung erfordernden höhern Konzentrationen, auf die gleiche Weise mit Barytwasser titrieren, wenn man während der Messung vorsichtig schüttelt.

Wir haben, um eine Kontrolle über die von uns erreichte Genauigkeit zu erlangen, stets ein bekanntes Volumen wässriger Säurelösung von gemessener Konzentration A mit einem gleichfalls bekanntem Volumen Benzol, resp. Benzollösung bekannter Konzentration zusammengebracht und nach der Einstellung des Gleichgewichts beide Phasen titriert. Nimmt man an, dass beide Phasen nach dem Zusammenbringen trotz der geringen gegenseitigen Löslichkeit beider Medien ihre Volumina nicht ändern, und vernachlässigt man den geringfügigen Verlust an Benzol, der durch Verdampfung in den wegen des Schüttelns nicht ganz vermiedenen Dampfraum — dessen Grösse sich übrigens nie auf mehr als 25 bis 50% des Benzolvolumens belief — verursacht wird, so lassen sich die Einzelkonzentrationen auf die Pikrinsäurekonzentration in Wasser reduzieren, welche der gesamten in beiden Phasen gelösten Säuremenge entspricht, und man erhält:

$$A = C + Z \cdot \frac{v_{Bz}}{v_{aq}}, \qquad (1)$$

wo A die auf das jeweilige Volumen der Wasserphase bezogene Konzentration bedeutet, welche der gesamten anfangs vorhandenen Säuremenge entspricht, C und Z die Konzentrationen in Wasser und Benzol und v_{Bz} und v_{aq} die beiden Volumina.

Vor Mitteilung unserer eigenen Resultate dürfen wir nicht unterlassen, die von zwei andern Autoren gewonnenen Ergebnisse zu erwähnen, welche die Verteilung der Pikrinsäure zwischen Wasser und Benzol betreffen. Das sind die Bestimmungen von Walden[1]) und Kuriloff[2]). Bezeichnen wir wie oben, und wie auch in dieser Arbeit ferner geschehen soll, die Gleichgewichtskonzentration im Wasser mit C, die korrespondierende in Benzol mit Z, beide in Mol pro Liter gerechnet, so fanden beide Autoren:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4191 (1901).
[2]) Diese Zeitschr. **25**, 426 (1898).

Walden: $t^0 = 18.5^0$. C	Z	Kuriloff: $t^0 = 15-16^0$. Z	C
0·0103	0·02095	0·09401	0·02609
0·00653	0·00908	0·0779	0·02080
0·00397	0·00381	0·06339	0·01963
		0·06184	0·01882
		0·0359	0·01320
		0·01977	0·00973

Wie sich später zeigen wird, fügen sich beide Zahlenreihen unserer Verteilungskurve nicht sehr gut ein, insbesondere gilt dies von Kuriloffs Resultaten.

Es bezeichnen nun, wie schon zum Teil angeführt, in der folgenden unsere eigenen Resultate enthaltenden Tabelle:

C die Gleichgewichtskonzentration im Wasser in Molen pro Liter,

Z die Gleichgewichtskonzentration im Benzol in Molen pro Liter,

A die wie oben angegeben berechnete Konzentrationssumme vor der Einstellung im gleichen Masse,

f das Verhältnis der Volumina $\frac{v_{Bz}}{v_{aq}}$ (Gleichung (1)),

Diff. den Ausdruck $\frac{A-(C+Zf)}{A}$,

ϱ den Quotienten $\frac{C}{Z}$, das einfache Teilungsverhältnis,

und es sei noch bemerkt, dass jedes C und Z sich als das Mittel aus mindestens zwei unabhängigen Einzelversuchen darstellt.

Tabelle 1.

Nr.	C	Z	Af	A	$C+Zf$	Diff.	ϱ
1.	0·03342	0·1772	0·3331	0·09281	0·09244	+ 0·41%	0·1887
2.	0·02759	0·1235	0·3329	0·06809	0·06870	— 0·89	0·2234
3.	0·01994	0·06996	0·3322	0·04340	0·04320	+ 0·46	0·2850
4.	0·01701	0·05225	0·3336	0·03472	0·03429	+ 1·25	0·3255
5.	0·01357	0·03453	0·3332	0·02497	0·02507	— 0·40	0·3930
6.	0·01011	0·01993	0·3332	0·01663	0·01675	— 0·72	0·5071
7.	0·00913	0·01647	0·3328	0·01447	0·01461	— 0·97	0·5544
8.	0·00701	0·01011	0·3221	0·01028	0·01028	± 0·00	0·7023
9.	0·003273	0·002248	0·3087	0·003968	0·003967	+ 0·03	1·455
10.	0·002079	0·000932	0·3185	0·002400	0·002376	+ 1·00	2·229

Wie die Kolumne unter „Diff.“ zeigt, besitzen die Resultate durchschnittlich den Grad von Genauigkeit, den man erwarten darf.

Zum Vergleiche dieser Zahlen mit denen der beiden bereits genannten Autoren möge die Kurventafel I dienen, zu deren Koordinaten

mit Rücksicht auf die Grösse der Veränderung namentlich von Z die Logarithmen von $C \cdot 10^4$ und $\varrho \cdot 10^1$ gewählt sind.

Ehe nunmehr die so gewonnenen Zahlen zu Berechnungen Verwendung finden können, bedarf es noch der Diskussion einiger Vorfragen. Bekanntlich geben Benzol und Pikrinsäure ein Additionsprodukt von allerdings geringer Beständigkeit gegen Wasser, es schien daher nicht unmöglich, dass, selbst wenn diese Verbindung grösstenteils in ihre Komponenten gespalten sein sollte, die zu bestimmende freie

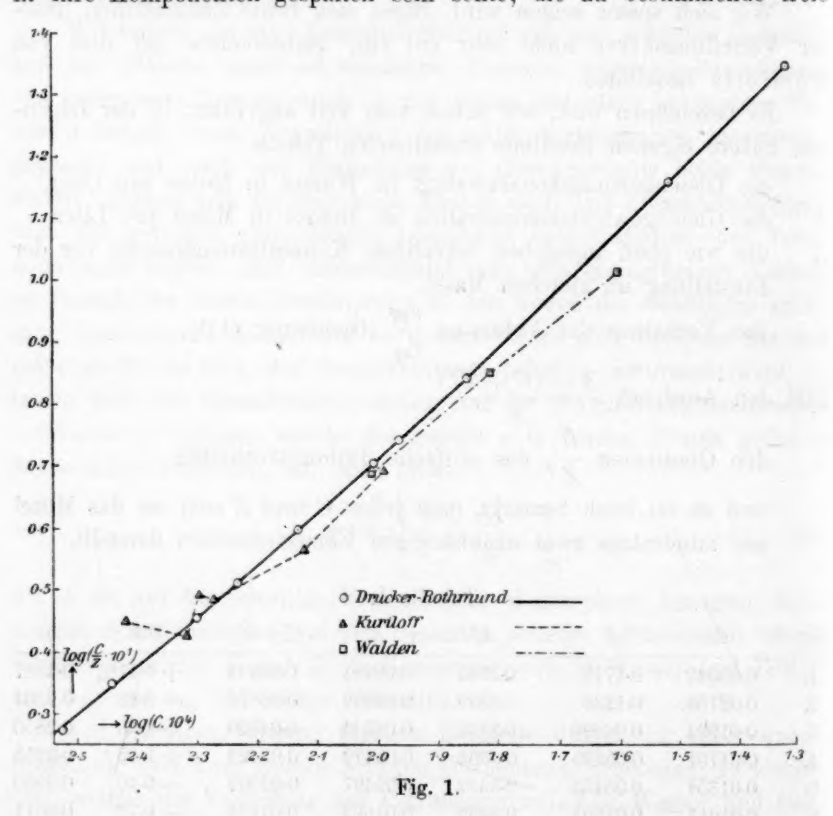


Fig. 1.

Pikrinsäure der Benzolphase doch noch um eine kleine Menge gebundener aber titrierbarer Säure vergrössert und daher zu hoch gefunden werden könne. Man darf diese Möglichkeit nicht von vornherein allein auf Grund der Handbuchangabe, dass das Benzolpikrat von Wasser zersetzt werde, verwerfen. Es lässt sich aber leicht in bekannter Weise zeigen, dass eine derartige Komplikation nur scheinbar und für unsern Zweck irrelevant ist. Denn da es feststeht, dass das Benzolpikrat nur ein Mol Säure in ein Mol der Verbindung enthält, so ist, wenn wir die

räumlichen Konzentrationen von freier Säure, Pikrat und Benzol in der Benzolphase mit S, P und B, die Gesamtkonzentration der Säure wie früher mit Z bezeichnen:

$$\frac{B.S}{P} = \text{konst.}$$

und da: $B = \text{konst.}$

$$\frac{S}{P} = \text{konst.} = \varkappa'.$$

Ferner haben wir: $Z = S + P$,

also: $Z = S\left(1 + \frac{1}{\varkappa'}\right) = S.\varkappa''$,

und der wahre Teilungskoeffizient der freien Säure gegen den undissociierten Teil c_1 im Wasser beträgt daher:

$$\frac{c_1}{S} = \varkappa''' = \frac{c_1}{Z} \cdot \varkappa'' = \varkappa . \varkappa'', \qquad (2)$$

wenn, wie im folgenden stets, das scheinbare Teilungsverhältnis $\frac{c_1}{Z}$ mit $\varkappa$ bezeichnet wird. Es kann also bei Ersatz des wahren Teilungskoeffizienten $\varkappa'''$ durch den scheinbaren $\varkappa$ nur eine proportionale Änderung eintreten. Diese aber ist ohne Belang, weil in unsere Berechnung, wie später gezeigt werden wird, nur das Verhältnis zweier Bencolkonzentrationen, Z und Z', eingeht, wobei sich dann ergibt:

$$\frac{\frac{c_1}{\varkappa'''}}{\frac{c_1'}{\varkappa'''}} = \frac{S}{S'} = \frac{\frac{c_1}{\varkappa}}{\frac{c_1'}{\varkappa}} = \frac{Z}{Z'}. \qquad (3)$$

Eine zweite Frage kann nicht wie diese ohne Hilfe des Experiments beantwortet werden. Es muss, wie schon erwähnt, nachgewiesen werden, dass die Pikrinsäure in Benzol normales Molargewicht hat, bzw. muss der in dieser Form vorhandene Bruchteil der Gesamtkonzentration bekannt sein. Aufklärung hierüber erhält man auf dem Wege der osmotischen Methoden, der auch bereits von verschiedenen Autoren beschritten worden ist und zu dem Resultate geführt hat, dass die Pikrinsäure in allen untersuchten nichtwässrigen Lösungsmitteln normales Verhalten zeigt. Dies ist festgestellt worden aus der Dampfdruckdepression der Alkohollösung von Raoult[1]), von Folkman[2]) an

[1]) Compt. rend. **107**, **447** (1888).

[2]) Journ. der russ. physik.-chem. Gesellsch. **29**, 229 u. 334 (1897). — Chem. Centralblatt 1897, II, 170 u. 690. Das Original, von dessen Inhalt wir mit freund-

Benzollösung, von V. Meyer und Auwers[1]), Auwers[2]) und Raoult[3]) kryoskopisch an Eisessig, von Auwers[4]) ebenfalls kryoskopisch an Naphthalin, desgleichen an Acetophenon durch Bruni und Carpenè[5]), von Bruni und Berti[6]) desgleichen an Stickstoffdioxyd, aus der Siedeerhöhung desselben Lösungsmittels von Frankland und Farmer[7]), die Gefrierpunktsdepression des Benzols endlich hat, ebenfalls nach Auwers[8]), Raoult[3]) und Kuriloff[9]), auch normale Werte ergeben.

Indessen hielten wir es doch für angebracht, die letztgenannte Messung zu wiederholen, und teilen im folgenden das Ergebnis mit. Wir bedienten uns des gewöhnlichen Beckmannschen Apparates mit grossem Gefriergefässe und hielten das Kältebad ca. 1° unter dem Gefrierpunkte. Korrigiert wurde nur die Konzentration wegen der Änderung infolge Ausfrierens von Lösungsmittel. Jeder Einzelwert wurde drei- bis sechsmal bestimmt, die grössten Abweichungen vom Mittel sind in der Tabelle 2 mitgeteilt.

Tabelle 2.

n	Δ'	Δ	d
Erste Serie. 110·5 g Benzol.			
2·103	0·426	0·430	0·001
3·115	0·631	0·624	—
3·981	0·808	0·784	0·001
Zweite Serie 147·5 g Benzol.			
0·1120	0·017	0·021	0·001
0·2409	0·036	0·042	0·007
0·956	0·144	0·147	0·002
1·557	0·236	0·243	0·003
2·140	0·326	0·331	0·006 !
3·381	0·515	0·519	0·001
4·466	0·707	0·703	0·001

licher Hilfe des Herrn Dr. Luther Kenntnis nehmen konnten, enthält keine Zahlenangabe, sondern nur die Mitteilung des normalen Befundes.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 536 (1888).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 716 (1888).
[3]) Ann. Chim. Phys. (6) 2, 66 (1884).
[4]) Diese Zeitschr. 18, 604 (1895).
[5]) Gazz. ch. it. 28, II (1898).
[6]) Gazz. chim. ital. 30, II, 154 (1900).
[7]) Journ. Ch. Soc. 79, 1356 (1901).
[8]) Diese Zeitschr. 12, 696 (1893) und 15, 51 (1895).
[9]) Diese Zeitschr. 23, 676 (1897).

Von Resultaten, die hiervon abweichen, sind uns zwei bekannt. Anschütz und Pulfrich (Lieb. Ann. 253, 345. 1889) finden kryoskopisch in Benzol erheb-

Darin bedeutet n die Säuremenge in Grammen, Δ die gefundene, Δ' die mit der Depressionskonstanten 5·13 für 1 Mol pro 1000 g Benzol berechnete Erniedrigung, d die eben erwähnte grösste Abweichung vom Mittel bei Δ.

Die Unterschiede zwischen Δ und Δ' sind jedenfalls sehr klein, und wir glauben uns daher berechtigt, der Pikrinsäure im Benzol durchweg normales Molargewicht zuzuschreiben.

Der Berechnung der Verteilungsversuche stand hiernach nichts mehr im Wege. Wir verfuhren derart, dass wir, weil der Verteilungssatz allein nicht genug Gleichungen liefert, das Massenwirkungsgesetz mit ihm kombinierten, wobei sich mit einer gewissen Zahl unabhängiger Konzentrationspaare die Rechnung vollständig durchführen lässt. Da uns die Absicht leitete, die Nernstschen α auszuwerten, so benutzten wir die von diesem Autor gegebenen Formeln. Es zeigte sich jedoch, dass die erhaltenen Werte so klein und so unregelmässig ausfielen, dass uns Zweifel aufstiegen, ob wir es denn überhaupt mit messbaren Grössen oder nur wesentlich mit Versuchsfehlern zu tun hätten. Wir berechneten daher unsere Resultate unter Vernachlässigung sämtlicher Korrektionsglieder, also mit den beiden einfachen Sätzen, wie unten dargelegt werden wird, nach folgender Überlegung.

Wenn der Einfluss der Korrektionsglieder in der Tat so klein ist, dass er sich in den Versuchsfehlern versteckt, so müssen aus der Berechnung mit Hilfe des Massenwirkungs- und des Verteilungssatzes Konstante resultieren, die keinen Gang mit der Verdünnung zeigen. Eine derartige Rechnung ist möglich, da uns zehn Messungen zur Verfügung stehen, aus denen zwei Unbekannte zu berechnen sind. Wir brauchen also für eine Berechnung nur je zwei Konzentrationspaare und sind in der Lage, die Rechnung mindestens neunmal mit voneinander unabhängigen Werten durchzuführen. Die so gewonnenen Zahlen usw. können in diesem Falle wirklich konstante Werte ohne Gang für den Massenwirkungssatz nur dann ergeben, wenn die Voraussetzung der Gültigkeit beider Theoreme zutrifft. Sollte sich aber ein Gang zeigen, so darf aus ihm lediglich der qualitative Schluss gezogen werden, dass die Prämisse nicht erfüllt ist, über die Grösse der

lich grössere Molargewichte, ihre Messungen charakterisieren sich jedoch auf den ersten Blick als ziemlich roh und dürften den andern gegenüber kaum zu berücksichtigen sein. Ferner hat Kuriloff (Diese Zeitschr. **23**, 681. 1897) Siedepunktserhöhungen in Benzol bestimmt, aus denen sich das Molargewicht im Mittel zu 250 ergibt. Wir glauben auch dieses wenig abweichende Resultat aus Versuchsfehlern erklären zu dürfen.

anzubringenden Korrektionen sagt er nichts aus, dazu würden die erweiterten Formeln nötig sein.

Dass übrigens diese Korrektionen für den Verteilungssatz allein in dem hier vorliegenden Konzentrationsgebiete vermutlich nur geringe Bedeutung besitzen, zeigt die nachfolgende Überlegung, aus welcher zugleich hervorgeht, dass ein eventuell aufgefundener Gang im wesentlichen in der Nichtgültigkeit des andern benutzten Theorems, des Massenwirkungsgesetzes, begründet sein dürfte, also, in der Sprache der Nernstschen Formeln, in einer erheblichen Präponderanz des α_{23} gegen α_{12}.

Der Einfluss der Korrektionen auf den Verteilungskoeffizienten ist nämlich offenbar gleich dem Einfluss auf die Löslichkeit. Nun wissen wir, dass Elektrolyte die Löslichkeit von Nichtelektrolyten ändern, und zwar fast ausschliesslich vermindern. Dies ist dann thermodynamisch dadurch ausgedrückt, dass die von Nernst mit α_{12} und α_{13} bezeichneten einander gleichen Koeffizienten eine merkliche Grösse haben. Es wird also auch die Pikrinsäure durch ihre eigenen Ionen ausgesalzen werden. Doch kann man mit Sicherheit sagen, dass dieser Effekt keinen hohen Betrag erreichen wird. Die relative Löslichkeitsänderung, die bei den verschiedensten Nichtelektrolyten für den gleichen Elektrolyten ungefähr gleich gross ist[1]), beträgt bei den von W. H. McLauchlan untersuchten Säuren 2—10% für äquivalent normale Lösungen, würde also hier, wo es sich im höchsten Fall um eine $^3/_{100}$-norm. Lösung handelt, nicht mehr merklich sein. Gleiches gilt dann für die Veränderung des Teilungskoeffizienten. Und selbst den unwahrscheinlichen Fall vorausgesetzt, dass der in Rede stehende Effekt so grosse Beträge erreicht, wie sie bei einigen Neutralsalzen beobachtet worden sind, so würden dadurch doch nur die auf die höchsten Konzentrationen bezüglichen Werte und diese nur wenig geändert werden. Zum mindesten kann die im Folgenden mitgeteilte Rechnung als erste Annäherung dienen.

Als zweite Unbekannte ist neben der Massenwirkungskonstanten der Verteilungskoeffizient der nichtdissociierten Säure zu ermitteln. Die Berechnung kann in folgender Weise geführt werden.

Es seien C, c_1 und c_2 die Wasserkonzentrationen der Gesamtmenge, des undissociierten Teiles und der Ionen, Z die der nicht polymerisierten (d. h. hier der ganzen Menge) Säure im Benzol, C', c_1', c_2' und Z' die entsprechenden Grössen für eine zweite Konzentration, k die

---

[1]) Vergl. Euler, Diese Zeitschr. **31**, 360 (1899). — Rothmund, Diese Zeitschrift **33**, 410 (1900). — McLauchlan, Diese Zeitschr. **44**, 622 (1903).

Massenwirkungskonstante und $\varkappa$ der Teilungskoeffizient. Dann ergibt der Verteilungssatz:

$$c_1 = \varkappa . Z \qquad c_1' = \varkappa . Z' \tag{4}$$

und das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{(C - c_1)^2}{c_1} = \frac{(C' - c_1')^2}{c_1'} = k. \tag{5}$$

Daraus folgt, wenn man:

$$\frac{Z}{Z'} = a = \frac{c_1}{c_1'} \tag{6}$$

setzt,

$$c_1 = \frac{C\sqrt{a} - C'a}{\sqrt{a} - 1}. \tag{7}$$

Alle andern Unbekannten ergeben sich hieraus leicht.

Die nach dieser Formel berechneten Werte von c_1 enthält die nachfolgende Tabelle 3, deren Nummern mit denen der Tabelle 1 korrespondieren. In jeder Vertikalkolumne sind die zu einem C gehörigen c_1 verzeichnet, welche durch Kombination mit den horizontal nebenbemerkten Konzentrationen gewonnen worden sind. Sämtliche Zahlen sind mit 10^4 multipliziert. Aus der Formel (7) ersieht man sofort, wie das ausführlich mit Hilfe der Fehlerrechnung leicht gezeigt werden kann, dass bei Kombination einander naheliegender Konzentrationen die Versuchsfehler sehr grossen Einfluss erlangen. Mit Rücksicht darauf haben wir die aus je zwei benachbarten Konzentrationen berechneten c_1 nicht aufgenommen.

Tabelle 3.

$$c_1 = \frac{C\sqrt{a} - C'a}{\sqrt{a} - 1}.$$

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.	—	—	17·8	13·5	9·3	5·54	4·60	2·75	0·560	0·269
2.	—	—	—	17·4	11·4	6·51	5·43	3·17	0·701	0·302
3.	45·1	—	—	—	10·4	6·16	5·11	2·94	0·658	0·290
4.	46·0	41·2	—	—	—	6·40	5·36	2·98	0·666	0·297
5.	47·8	40·8	21·0	—	—	—	5·42	2·86	0.650	0·285
6.	49·3	40·3	21·6	16·8	—	—	—	2·38	0·621	0·295
7.	49·5	40·7	21·7	17·0	11·4	—	—	—	0·599	0·290
8.	48·2	38·8	20·3	15·4	9·8	4·69	—	—	—	0·337
9.	44·2	38·5	20·5	15·5	10·0	5·51	4·38	—	—	—
10.	51·2	40·0	21·8	16·7	10·6	6·32	5·12	3·66	—	—

Wenn die Prämissen unsrer Rechnung den Tatsachen entsprechen, so müssen die Werte von c_1 in jeder Kolumne konstant sein. Die Tabelle 3 bestätigt dies. Zwar weist sie stellenweise nicht unerhebliche

Diskrepanzen auf, aber erstens liegen diese regellos nach allen Seiten, und zweitens wurde bereits hervorgehoben, dass wegen der Gestalt unsrer Formel (7) die Versuchsfehler sehr stark zur Geltung kommen müssen.

In der folgenden Tabelle 4 sind die aus diesen c_1-Werten berechneten Massenwirkungskonstanten in gleicher Anordnung mitgeteilt.

Tabelle 4.

$$k = \frac{c_2^2}{c_1} = \frac{(C - c_1)^2}{c_1}.$$

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.	—	—	0·185	0·180	0·172	0·165	0·163	0·169	0·185	0·156
2.	—	—	—	0·134	0·136	0·138	0·137	0·145	0·146	0·139
3.	0·185	—	—	—	0·152	0·146	0·145	0·158	0·156	0·145
4.	0·181	0·134	—	—	—	0·140	0·138	0·155	0·154	0·142
5.	0·172	0·135	0·151	—	—	—	0·136	0·163	0·159	0·148
6.	0·165	0·137	0·146	0·140	—	—	—	0·198	0.166	0·143
7.	0·164	0·135	0.145	0·140	0·136	—	—	—	0·173	0·145
8.	0·170	0·145	0·158	0·155	0·162	0·197	—	—	—	0·124
9.	0·190	0·146	0·156	0·155	0·158	0·166	0·172	—	—	—
10.	0·156	0·139	0·146	0·141	0·148	0·142	0·145	0·127	—	—
Mittel	0·173	0·139	0·148	0·143	0·145	0·149	0·142	0·152	0·155	0·143

Wir sehen die Werte von k in jeder Kolumne unregelmässig um ihren Mittelwert schwanken, und das gleiche Verhalten zeigen dementsprechend, wie aus Tabelle 5 hervorgeht, die Verteilungskoeffizienten.

Tabelle 5.

$$\varkappa = \frac{c_1}{Z}.$$

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.	—	—	0·0254	0·0259	0·0270	0·0278	0·0279	0·0272	0·0249	0·0289
2.	—	—	—	0·0333	0·0330	0·0327	0·0330	0·0314	0·0312	0·0324
3.	0·0255	—	—	—	0·0300	0·0309	0·0310	0·0290	0·0292	0·0311
4.	0·0260	0·0334	—	—	—	0·0321	0·0326	0·0294	0·0296	0·0319
5.	0·0270	0·0330	0·0300	—	—	—	0·0329	0·0282	0·0289	0·0306
6.	0·0278	0·0326	0·0308	0·0322	—	—	—	0·0236	0·0276	0·0316
7.	0·0279	0·0326	0·0310	0·0326	0·0330	—	—	—	0·0266	0·0311
8.	0·0272	0·0330	0·0290	0·0295	0·0283	0·0235	—	—	—	0·0362
9.	0·0249	0·0314	0·0293	0·0297	0·0290	0·0276	0·0266	—	—	—
10.	0·0289	0·0324	0·0312	0·0319	0·0305	0·0317	0·0311	0·0362	—	—
Mittel	0·0269	0·0326	0·0295	0·0307	0·0301	0·0295	0·0307	0·0293	0·0283	0·0330

Auf Grund der vorstehenden Ergebnisse glauben wir behaupten zu dürfen, dass die kombinierte Anwendung des Verteilungssatzes und des Massenwirkungsgesetzes auf von-

einander unabhängige Konzentrationen zu einer Reihe von Werten der Massenwirkungskonstanten geführt hat, welche innerhalb des der Untersuchung unterworfenen Gebietes von 0·002 bis 0·03 Normalität aufwärts weder einen regelmässigen Gang zeigen, noch voneinander mehr differieren, als nach der Grösse der Versuchsfehler erwartet werden darf.

Demnach sind in dem hier untersuchten Falle die Werte der von Nernst mit a_1, a_{12}, a_{23} bezeichneten Koeffizienten nur so wenig von Null verschieden, dass sie in den Versuchsdaten nicht mehr zu Tage treten[1]). Wir verhehlen uns dabei freilich nicht, dass, da es sich hier um eine Formel mit zwei Konstanten handelt, naturgemäss ein erträglicher Anschluss an die Beobachtung erreichbar wird. Man möge aber beachten, dass in dem Messungsintervalle die Konzentrationen im Verhältnisse 1 : 16 in der wässrigen und 1 : 200 in der Benzollösung variieren und dass trotzdem nirgends ein Gang der Konstanten in der einen oder andern Richtung erkennbar ist.

Wir haben dann noch eine andere, wohl rationellere Art der Berechnung ausgeführt. Die auf Seite 838 angegebenen Formeln (4) und (5) liefern durch Elimination von c_1:

$$C = \sqrt{k.\varkappa.Z} + \varkappa.Z. \tag{8}$$

Hier sind also die beiden beobachteten Grössen C und Z und die Konstanten k und $\varkappa$ durch eine Gleichung verbunden. Wir haben nun aus den Beobachtungen die wahrscheinlichsten Werte von k und $\varkappa$ berechnet, mit diesen dann die zu jedem Z gehörigen Werte von C, welche mit den beobachteten verglichen werden können. Die Werte der Konstanten wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt. Es ergab sich so:

$$\sqrt{k.\varkappa} = 0.06794$$
$$\varkappa = 0.0281 \text{ (Verteilungskonstante)},$$
also: $$k = 0.164 \text{ (Massenwirkungskonstante)}.$$

In der folgenden Tabelle 6 sind die beobachteten Konzentrationen im Benzol Z und die im Wasser C mit den mittels der obigen Konstanten berechneten Werten zusammengestellt. Die letzte Spalte gibt die prozentischen Abweichungen.

---

[1]) Es folgt hieraus, dass bei allen Säuren im gleichen Konzentrationsintervalle diese Korrektionen ebenfalls unwesentlich sein müssen, sofern nicht durch das Anion, und entsprechend bei allen Pikraten, sofern nicht durch das Kation individuelle Einflüsse zur Geltung gebracht werden. Eine darauf gerichtete Untersuchung befindet sich im Gange.

Tabelle 6.

Nr.	Z	$C_{beob.}$	$C_{ber.}$	Diff. %
1.	0·1772	0·03342	0·03358	— 0·5
2.	0·1235	0·02759	0·02735	+ 0·9
3.	0·06996	0·01994	0·01994	0·0
4.	0·05225	0·01701	0·01700	— 0·1
5.	0·03453	0·01357	0·01359	— 0·1
6.	0·01993	0·01011	0·01015	— 0·4
7.	0·01647	0·00913	0.00918	— 0·5
8.	0·01011	0·00710	0·00711	— 0·1
9.	0·002248	0·003273	0·003283	— 0·3
10.	0·000932	0·002079	0·002100	— 1·0

Die Differenzen sind sehr klein. Also genügt die obige quadratische Gleichung vollständig zur Darstellung der Versuche. Es zeigt dies vielleicht noch einwandfreier als die frühere Rechenmethode, dass sich die Pikrinsäure, wenigstens in dem untersuchten Konzentrationsintervalle, dem Massenwirkungsgesetze recht gut fügt. —

Es sei an dieser Stelle noch eine Untersuchung von P. Sisley[1]) erwähnt, die sich gleichfalls mit der Verteilung von Pikrinsäure beschäftigt. Ausser Wasser kamen hier zur Anwendung Äther, Amylalkohol und Toluol. Wir versuchten die daselbst verzeichneten Resultate in gleicher Weise wie oben zu berechnen, sehen jedoch von einer Wiedergabe der gefundenen Ergebnisse ab. Der Autor hat leider statt titrimetrisch seine Konzentrationen kolorimetrisch bestimmt und dadurch eine derartige Ungenauigkeit erzielt — er selbst gibt den Fehler auf 3 – 4% an, für unsre Rechnung würde sich dieser Wert verdoppeln, da nur die Wasserphase gemessen worden zu sein scheint —, dass nur ein rein qualitativer Schluss möglich ist. Es ergibt sich mit diesen Zahlen die Massenwirkungskonstante aus den Wassertoluolversuchen zu:

C	k
0·0212	0·195
0·0164	0·148
0·0135	0·082
0·0120	0·236

berechnet aus den vier höchsten durch Kombination mit den beiden kleinsten C-Werten. Man darf auch aus diesen rohen Zahlen eine Bekräftigung für unser eignes Resultat ableiten.

Für Wasser-Amylalkohol ergeben sich ebensolche „Konstante", die aber alle kleiner sind als die hier zitierten, noch kleiner sind die aus

[1]) Bull. soc. chim. (3) 27, 901 (1902).

Wasser—Äther gewonnenen, ein Resultat, das vollkommen mit dem zu erwartenden übereinstimmt.

Es fragt sich nun, wie sich zu diesem scheinbar sehr auffälligen Ergebnisse andere mit Hilfe theoretisch gleichwertiger Methoden gefundene verhalten, insbesondere, ob man aus kryoskopischen Bestimmungen die gleiche Massenwirkungskonstante bekommt.

Wir haben schon eingangs erwähnt, dass auch Gefrierpunktsdepressionen von Pikrinsäure in Wasser neu bestimmt wurden[1]). Herr Dr. Osaka, welcher zu jener Zeit im Göttinger Institute mit dem Apparate und nach der Methode von Hausrath[2]) arbeitete, war so freundlich, die Messungen für uns auszuführen. Sein Verfahren[3]) bedarf keiner erneuten Besprechung, nur sei hervorgehoben, dass er die Konzentrationen nach der Einstellung des Gefrierpunktes titrimetrisch ermittelt hat, was für genaue Versuche unbedingt nötig ist. Das Endresultat lautet unter Berücksichtigung aller Korrekturen folgendermassen.

Tabelle 7.

m = Mol / 1000 g. Δ = Depression in Graden.

1. Serie		2. Serie		Kryohydrat	
m	Δ	m	Δ	m	Δ
0·00456	0·01763	0·00460	0·01757	0·04218	0·1324
0.01145	0·04082	0·00839	0·03083		
0·01384	0·04864	0·01149	0·04140		
0·01624	0·05493				
0·01785	0·06014				

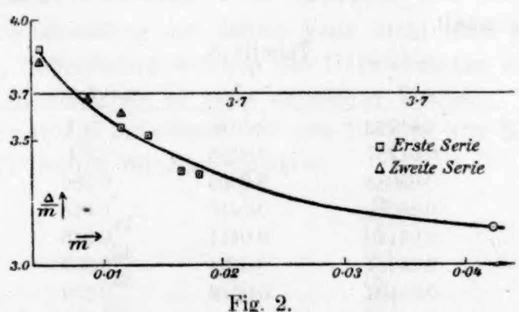


Fig. 2.

Versucht man damit die Massenwirkungskonstante zu berechnen, so zeigt sie Schwankungen von grosser Unregelmässigkeit, was darauf

---

[1]) Die vorhandenen Messungen von Bruni und Berti (loc. cit.) hielten wir für nicht hinreichend genau.

[2]) Loc. cit.

[3]) Diese Zeitschr. **41**, 560 (1902).

hinweist, dass wohl kaum ein die Lösungsgesetze beeinflussender Vorgang, sondern eine nicht hinreichende Genauigkeit die Ursache ist. Das Diagramm, in welchem diese Messungen wiedergegeben sind (Fig. 2), zeigt denn auch durch seine Unregelmässigkeit, dass der hier erreichte Grad der Genauigkeit trotz der grossen Sorgfalt des Herrn Dr. Osaka kein ausreichender sein kann. Nun ist ja aber gerade bei den starken Elektrolyten ein kleiner Fehler in der Gefrierdepression von sehr erheblichem Einfluss auf den daraus abgeleiteten Wert des nichtdissociierten Teils und somit auf die Massenwirkungskonstante. So würde im vorliegenden Falle bei einer Konzentration von 0·01-normal ein Gefrierpunktsfehler von 0·0005° beide Werte um ca. 25% verändern. Auch die Depressionskonstante ist wohl kaum genauer als auf einige Promille bekannt, und diese scheinbar unbedeutende Unsicherheit genügt bereits, um einen Gang in der Differenz zwischen wahren und beobachteten Ionenkonzentrationen zu verursachen, der dann bei der Berechnung von Dissociationskonstanten eine nicht nur sehr hohe, sondern auch von der Konzentration abhängige Übersetzung erfährt.

Aus diesem Grunde möchten wir auf die kryoskopischen Daten kein grosses Gewicht legen[1]) und haben keine Rechnungen damit ausgeführt. Nur der Vergleich mit den Verteilungswerten sei mitgeteilt. Die nachfolgende Tabelle 8 enthält unter C die Gesamtkonzentration[2]), unter Δ' die beobachtete Depression und unter γ' den daraus folgenden Dissociationsgrad. Zum Vergleiche sind unter Δ und γ die berechneten Grössen hinzugefügt, welche sich mit Hilfe der aus der Verteilung gefundenen Konstanten ergeben. Als Depressionskonstante wurde der Wert 1·850 gewählt.

Tabelle 8.

C	Δ'	Δ	γ'	γ
0·00456	0·01763	0·0166	>1	0·973
0·00460	0·01757	0·0168	>1	0·973
0·00839	0·03083	0·0303	0·986	0·953
0·01145	0·04082	0·0410	0·928	0·938
0·01149	0·04140	0·0411	0·948	0·938
0·01384	0·04864	0·0494	0·900	0·928
0·01624	0·05493	0·0576	0·828	0·917
0·01785	0·06014	0·0631	0·821	0·910
0·04218	0·1324	0·1427	0·697	0·825

[1]) Es ist beabsichtigt, die Bestimmung zu wiederholen, und die Versuche sind im Gange, doch war es leider bisher nicht möglich, sie abzuschliessen.

[2]) Die räumliche Konzentration C ist der oben mit m bezeichneten numerischen Konzentration gleichgesetzt. Da die Tabelle nur zum Vergleich dienen soll,

Bei unsern bisherigen Betrachtungen haben wir absichtlich von jeder Berücksichtigung der elektrischen Leitfähigkeit abgesehen, weil deren Brauchbarkeit zur Messung des Dissociationsgrades von verschiedenen Seiten angezweifelt wurde. Zum Schlusse sei aber noch ein Vergleich der aus ihr berechneten Dissociationswerte mit den aus der Verteilung erhaltenen mitgeteilt.

Die Pikrinsäure ist zwar bereits mehrfach auf ihre Leitfähigkeit untersucht worden[1]), indessen haben wir die Messung nochmals wiederholt und verzeichnen sie in der folgenden Tabelle 9, welcher zum Vergleiche die älteren Bestimmungen beigefügt sind. Die Zahlen Ostwalds sind auf reziproke Ohm reduziert, die von Bader gefundenen nach der bereits von Kohlrausch und Holborn ausgeführten Umrechnung durch Interpolation abgeleitet.

Unsere Messungen wurden nach dem gewöhnlichen Verfahren bei 25° ausgeführt, die Eigenleitfähigkeit des Wassers betrug $1\cdot5.10^{-6}$ und wurde vernachlässigt. Jeder Einzelwert wurde mit verschiedenen Widerständen bestimmt und die ganze Reihe zweimal durchgemessen.

Tabelle 9.

v	λ_1	λ_2	λ_{Mittel}	$\lambda_{Ostwald}$	λ_{Bader}
32	341·1	339·2	340·1	338·5	—
64	350·1	350·6	350·1	353·4	—
128	354·1	—	354·1	364·3	—
256	362·3	363·4	362·9	373·6	365·3
512	367·3	366·4	366·9	380·0	368·6
1024	371·3	369·5	370·4	384·3	370·4
2048	377·0	372·1	374·6 ?	—	—

Die Übereinstimmung der Zahlen kann nicht eben glänzend genannt werden, insbesondere weichen die Ostwaldschen sehr stark ab. Sie dürfen wohl sicher als zu gross angesehen werden.

Den Endwert λ_∞ entnehmen wir den Tabellen von Kohlrausch-Holborn. Wir finden für Natriumpikrat:

v	λ
32	72·8
64	76·0
128	78·0
256	79·7
512	81·3
1024	82·6

dürfte dies unbedenklich sein, um so mehr, als wir das spezifische Gewicht der übersättigten Lösung von $C = 0{\cdot}05534$ bei 18° zu $d_{18/4} = 1{\cdot}0051$ (reduziert auf das Vakuum) fanden.

[1]) Ostwald, Journal f. prakt. Chemie (2) **32**, 354 (1885) und Diese Zeitschr. **1**, 77 (1887). — Bader, Diese Zeitschr. **6**, 289 (1890).

und mit Hilfe der Ostwaldschen Regel[1]) unter Annahme der von Ostwald-Luther[2]) gegebenen additiven Konstanten im Mittel:

$$\lambda_\infty = 85{\cdot}7.$$

Nehmen wir die Beweglichkeit von *Na* zu 51·0, von $H^{\cdot}$ zu 347[2]), so wird für Pikrinsäure:

$$\lambda_\infty = 85{\cdot}7 - 51{\cdot}0 + 347 = 382.$$

Der Wert 352 für $H^{\cdot}$ von Kohlrausch[3]) gibt:

$$\lambda_\infty = 387.$$

Nach Noyes und Sammet[4]) dagegen ist $u_{H^{\cdot}} = 364{\cdot}9$ und daher:

$$\lambda_\infty = 400.$$

Berechnen wir nun damit die Dissociation. Die Tabelle 10 gibt die Dissociationsgrade γ und Konstanten k für die von uns gemessenen Verdünnungen, und zwar unter I mit $\lambda_\infty = 382$, unter II mit $\lambda_\infty = 387$, unter III mit $\lambda_\infty = 400$. Aus den oben gewonnenen Ergebnissen der Verteilung erhält man die unter „ber." angegebenen γ.

Tabelle 10.

	I.		II.		III.		ber.
v	γ_I	k_I	γ_{II}	k_{II}	γ_{III}	k_{III}	γ
32	0·891	0·228	0·879	0·199	0·850	0·150	0·859
64	0·918	0·160	0·905	0·135	0·875	0·096	0·921
128	0·928	0·093	0·915	0·077	0·885	0·053	0·956
256	0·950	0·070	0·938	0·055	0·907	0·035	0·976
512	0·961	0·046	0·948	0·034	0·917	0·020	0·981
1024	0·971	0·032	0·956	0·020	0·926	0·011	0·994
2048	0·981	0·025	0·969	0·015	0·936	0·007	—

Von Konstanz in einer der drei Kolumnen für k ist keine Rede. Die Dissociationsgrade stimmen gleichfalls schlecht mit den berechneten, und zwar wird die Divergenz umso deutlicher, je grösser der benutzte Endwert λ_∞ ist. Es darf freilich nicht vergessen werden, dass in den Werten unter I, II, III alle Messungsfehler mit enthalten sind, aber der Gang von k ist auch bei I, dessen γ den berechneten Werten noch am nächsten kommt, ganz unzweifelhaft.

Deutlich zeigt die Tabelle den grossen Einfluss des Endwertes auf k. Wenn dieser Umstand auch schon oft hervorgehoben worden ist, so möchten wird doch nicht versäumen, hier noch einmal darauf hinzuweisen, denn man sieht daraus, wie übereilt es sein kann, wenn man

---

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. **1,** 75 (1887); **2,** 843 (1888). — Bredig, Diese Zeitschr. **13,** 197 (1894).

[2]) Hand- und Hilfsbuch S. 415.

[3]) Berliner akadem. Berichte 1901, 1024.

[4]) Diese Zeitschr. **43,** 49 (1903).

auf Grund von mangelnder Übereinstimmung zwischen Dissociationswerten, welche aus der Leitfähigkeit, und solchen, die aus andern Methoden erhalten sind, dem Leitfähigkeitstheorem von Arrhenius die Zuverlässigkeit abspricht. Dies gilt vornehmlich für Säuren und Basen, während bei Neutralsalzen die Unsicherheit des Grenzwertes erheblich geringer ist.

Sollte sich, worauf wir noch zurückkommen werden, in Zukunft ein Beweis finden lassen, dass der Endwert für Säuren tatsächlich um ein wenig kleiner angenommen werden muss, so könnte es auf den ersten Blick scheinen, als ob die zuerst durch Ostwald erbrachte glänzende Bestätigung des Verdünnungsgesetzes für schwache Elektrolyte nur ein grosser Irrtum sei. Eine leichte Überlegung zeigt aber, dass bei schwachen Elektrolyten eine Unrichtigkeit des Endwertes zwar den Absolutwert der Konstanten etwas verändert, nicht aber, wie bei stark dissociierten Stoffen, einen Gang derselben mit der Verdünnung verursacht.

Dass die vorliegenden Zahlen zu einer Entscheidung ausreichen, ob und inwieweit die Leitfähigkeitswerte mit den aus der Verteilung ermittelten übereinstimmen, glauben wir nicht, wiewohl die Tabelle zeigt, dass die Unterschiede zwischen γ_I und „ber." nicht allzu gross sind.

Wir möchten bei dieser Gelegenheit auch unsere Ansicht dahin aussprechen, dass von allen gegen die Brauchbarkeit der aus der Leitfähigkeit ermittelten Dissociationswerte vorgebrachten Einwände keiner uns unbedingt zwingend zu sein scheint. Dass die ältern Versuche von Noyes[1]) und die neueren von Jahn[2]) nicht beweiskräftig sind, braucht nicht erst dargetan zu werden, da dies von beiden Forschern selbst zugegeben worden ist.

Das gewichtigste Argument, welches bisher gegen die Zulässigkeit der Leitfähigkeitsmethode erhoben worden ist, bleibt das von Nernst[3]), welcher gerade aus der Übereinstimmung zwischen Gefrierdepression und Leitfähigkeit einen Einwand gegen die so ermittelten Werte ableitet. Denn aus der Theorie von Nernst folgt, dass mit den Abweichungen vom Massenwirkungsgesetze eine Ungenauigkeit des Raoultschen Depressionssatzes verbunden sein muss, und dass also die aus Gefrierpunkten ermittelten Dissociationswerte nicht genau sein können. Es ist aber zunächst zu beachten, dass die Möglichkeit einer Kompen-

---

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 603 (1892); **12**, 162 (1873); **16**, 125 (1895). Arrhenius, **11**, 391 (1893).

[2]) Diese Zeitschr. **33**, 545 (1900); **35**, 1 (1900); **37**, 490 (1901). Arrhenius, **36**, 28 (1900); **37**, 315 (1901).

[3]) Diese Zeitschr. **38**, 494 Anmerkg. [1]) (1901).

sation vorliegt, dergestalt, dass die Einwirkungen der Ionen aufeinander und auf den nichtdissociierten Teil (vergl. die Formel (h) von Nernst in der mehrfach zitierten Abhandlung) einander entgegengerichtet sind. Es können dann die Gefrierpunktswerte doch zu annähernd richtigen Dissociationswerten führen, während gleichzeitig starke Abweichungen vom Massenwirkungsgesetze bestehen bleiben können. Ferner aber glauben wir nach den Messungen der Verteilung und den unten mitgeteilten Rechnungen annehmen zu dürfen, dass die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetze bei Säuren in verdünnten Lösungen sicher klein und vielleicht in einigen Fällen überhaupt nur durch die Ungenauigkeit der Messung bedingt sind[1]).

Diese Anschauung lässt sich noch weiter bekräftigen. Es sei bezüglich der Leitfähigkeit darauf hingewiesen[2]), dass schon Ostwald[3]) einige recht starke Säuren fand, die eine Konstante liefern: Dichloressigsäure, Bromnitrobenzoesäure, verschiedene Halogenamidosulfonsäuren, Bromzimmtsäure, Chloroxanilsäure u. a. Ferner gehören hierher die von Wegscheider[4]) untersuchten Dichlorphthalsäure, Tribrombenzoesäure, Sulfobenzoesäure, welch letztere, wiewohl sie stärker dissociiert ist als Chlorkalium, doch noch eine leidliche Konstante ergibt, weiterhin zwei Dihalogenoxybenzoesäuren[5]) u. a. m. Für Dichloressigsäure und *o*-Nitrobenzoesäure, ja sogar noch annähernd für Trichloressigsäure liefert weiterhin die kryoskopische Methode, nach Wildermann[6]), Werte, die zu wirklichen Massenwirkungskonstanten führen. Dasselbe ist der Fall bei der Weinsäure nach Abeggs[7]) Zahlen.

Ferner seien noch einige Daten angeführt, die anorganische Säuren betreffen und unseres Wissens noch nicht berechnet sind. Sie sind den Messungen Ostwalds entnommen, so wie sie sich bei Kohlrausch-Holborn aufgeführt finden. Bezüglich des Endwerts sei noch vorher Folgendes bemerkt.

---

[1]) Es kann schon hier erwähnt werden, dass weiteres Beweismaterial für diesen Punkt bereits neubeschafft worden ist.

[2]) Der Inhalt des Folgenden ist zum Teil nicht ganz neu, besonders wird man bei manchen Punkten an die Darlegungen von Abegg (Sammlung Ahrens, Band 8, Heft 5—7, S. 82. 1903) erinnert werden. Es sei uns die Bemerkung gestattet, dass wir mit dieser Schrift erst bekannt wurden, nachdem wir selbst die obigen Erwägungen angestellt hatten.

[3]) Diese Zeitschr. **3**, 170, 241. 369 (1889).

[4]) Sitzungsberichte der Wiener Akademie **111**, 597 (1902). — Wien. Mtsh. **23**, 317 (1902).

[5]) Coppadoro, Gazz. ch. it. **37**, 537 (1902).

[6]) Diese Zeitschr. **19**, 244 (1896).

[7]) Diese Zeitschr. **20**, 224 (1896).

Es deutet schon der Inhalt der Tabelle 10 darauf hin, dass ein kleinerer Endwert zu besserer Konstanz führen muss. Wenn wir nun die aus Verteilungen berechneten γ mit den gemessenen Leitfähigkeiten kombinieren, so wird, da $\lambda_\infty = \frac{\lambda}{\gamma}$,

Tabelle 11.

v	γ	λ	λ_∞
32	0·859	340·1	396·0
64	0·921	350·1	380·5
128	0·956	354·1	370·5
256	0·976	362·9	371·5
512	0·981	366·9	374·0
1024	0·994	370·4	373·0

Nehmen wir das Mittel der vier letzten Werte, so erhalten wir

$$\lambda_\infty = 372·3,$$

und die Beweglichkeit des $H^{\cdot}$-Ions:

$$u_{H^{\cdot}} = 372·3 - 34·7 = 338.$$

Die nachfolgenden Tabellen sind nun doppelt berechnet, einmal mit diesem Werte, sodann mit dem von Kohlrausch gegebenen 352 (siehe oben). Die Anionenbeweglichkeiten sind aus denen der *Na*- und *K*-Salze wie oben abgeleitet.

Die beigefügten Gefriermessungen entstammen der Abhandlung von Loomis[1]). Sie stimmen so gut zu der Leitfähigkeit, als man verlangen kann.

Tabelle 12.

Jodsäure, HJO_3.

$\lambda_\infty = 338 + 39·6 = 378$ (1)

$\lambda_\infty = 352 + 39·6 = 392$ (2)

v	γ_1	k_1	γ_2	k_2
2	0·510	0·266	0·492	0.239
4	0·606	0·234	0·585	0·207
8	0·709	0·216	0·684	0·185
16	0·796	0·194	0·767	0·155
32	0·865	0·173	0·835	0·132
64	0.924	0·175	0·890	0·112
128	0·964	0·201	0·929	0·095
256	0·981	0·197	0·946	0·065
512	0·995	—	0·960	0·045
1024	0·997	—	0·962	0·024

H_3PO_4 liefert, als einbasische Säure betrachtet,

[1]) Wied. Ann. 57, 505 (1896).

Tabelle 13.

Phosphorsäure, H_3PO_4.

$$\lambda_\infty = 338 + 37{\cdot}3 = 375 \quad (1)$$
$$\lambda_\infty = 352 + 37{\cdot}3 = 389 \quad (2)$$

v	γ_1	k_1	γ_2	k_2
2	0·170	0·0175	0·164	0·0161
4	0·205	0·0132	0·189	0·0122
8	0·256	0·0110	0·246	0·0100
16	0·331	0·0103	0·319	0·0094
32	0·416	0·0093	0·401	0·0084
64	0·520	0·0089	0·501	0·0079
128	0·640	0·0089	0·617	0·0078
256	0·745	0·0085	0·718	0·0072
512	0·846	0·0091	0·815	0·0070
1024	0·910	0·0090	0·877	0·0061

Gefrierdepression		
v	γ	k
5	0·215	0·0118
10	0·272	0·0102
20	0·348	0·0093
50	0·450	0·0081
100	0·525	0·0058

Ferner liefert Überjodsäure, für welche allerdings die Anionbeweglichkeit nur geschätzt werden konnte:

Tabelle 14.

Überjodsäure, HJO_4.

$$\lambda_\infty = 338 + 58 = 396 \quad (1)$$
$$\lambda_\infty = 352 + 58 = 410 \quad (2)$$

v	γ_1	k	γ_2	k_2
4	0·273	0·0256	0·264	0·0235
8	0·351	0·0233	0·339	0·0217
16	0·452	0.0234	0·436	0·0211
32	0·563	0·0227	0·544	0·0202
64	0·682	0·0229	0·659	0·0199
128	0·788	0·0228	0·761	0·0189
256	0·880	0·0252	0·849	0·0186
512	0·945	0·0316	0·912	0·0184
1024	0·978	0·0425	0·945	0·0158

Tabelle 15.

Bromsäure, $HBrO_3$.

$$\lambda_\infty = 338 + 55 = 393 \quad (1)$$
$$\lambda_\infty = 352 + 55 = 407 \quad (2)$$

32	0·914	0·303	0·882	0·206
64	0·942	0·239	0·909	0·142
128	0·970	0·245	0·936	0·107
256	0·993	0·55!	0·958	0·085

Es sei hier endlich noch auf die Messung von W. Biltz[1]) hingewiesen, der bei einem Neutralsalze, dem Cäsiumnitrat, aus seinen Gefrierpunktsmessungen ebenfalls eine Konstante berechnen konnte.

[1]) Diese Zeitschr. **40**, 185 (1902).

Aus den vorstehenden Tabellen lassen sich mehrere Folgerungen ableiten. Zunächst zeigt sich, dass der von uns oben berechnete Wert 338 für die Wasserstoffbeweglichkeit zu Dissociationsgraden führt, die sich dem Massenwirkungsgesetze zum Teil sehr gut, jedenfalls aber weit besser fügen als die andern mit grösserm λ_∞ berechneten. Daraus ergibt sich weiter eine neue Bestätigung der oben aufgestellten Vermutung, dass die Abweichungen der starken Säuren vom Verdünnungsgesetze weit überschätzt werden. Da nun aber, wie gleichfalls schon hervorgehoben wurde, bezüglich der Neutralsalze eine solche Auffassung nach allen vorhandenen Daten wohl kaum zulässig ist, so muss weiter geschlossen werden, dass, wie ja auch aus den Rechnungen von Storch[1]) und Euler[2]) hervorgeht, und wie auch Wegscheider[3]) betont, bei den Anomalien der starken Elektrolyte dem Massenwirkungsgesetze gegenüber der individuelle Charakter des Stoffes sehr wesentlich ist, also die Konstitution, nicht oder nicht nur die Konzentration des Elektrolyten in Frage kommt. Man findet z. B. für die Dichloressigsäure bei einer Verdünnung von 32 Litern und einer Dissociation von 70%, also einer Ionenkonzentration von ca. 0·02, das Massenwirkungsgesetz noch recht gut erfüllt, wie denn überhaupt die fraglichen Anomalien noch nie, wenigstens so weit die Leitfähigkeit in Frage kommt, bei Dissociationsgraden unter 80% gefunden worden sind, sofern die Konzentration nicht oberhalb ca. 0·1 Normalität lag. Es ist das auch ein Umstand, der für die Versuche, die in Rede stehenden Anomalien aus einer Änderung der Ionenbeweglichkeit zu erklären, nicht recht günstig ist. Denn wenn man sich etwa denkt, dass durch Elektrostriktion der Binnendruck und dadurch Fluidität und Ionenbeweglichkeit modifiziert sind, so käme dafür doch wohl nur oder hauptsächlich die Konzentration, nicht die Natur der Ionen in Frage, wenigstens für Elektrolyte, deren Überführungszahlen von der Konzentration unabhängig sind.

Zusammenfassung.

Fassen wir den Inhalt der vorstehenden Abhandlung zusammen, so glauben wir Folgendes behaupten zu dürfen:

1. Aus der Verteilung der Pikrinsäure zwischen Wasser und Benzol bei 18° resultierten Dissociationswerte, welche im ganzen untersuchten Gebiete dem Massenwirkungsgesetze gehorchen und zu der Konstanten $k = 0{\cdot}164$ führen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **19**, 13 (1896).
[2]) Diese Zeitschr. **29**, 603 (1899). [3]) loc. cit.

2. Kryoskopische Bestimmungen ergaben einen Gang der Massenwirkungskonstanten, das Gleiche gilt, jedoch in geringerem Masse, von den Resultaten der Leitfähigkeitsmethode. Die in beiden Fällen gefundenen Dissociationsgrade dagegen nähern sich den aus der Verteilung errechneten bedeutend besser, als dies bei den Konstanten der Fall ist, wie das auch wegen des enormen Einflusses der Fehler auf die Konstantenberechnung der beiden Methoden, wenigstens was die starken Elektrolyte betrifft, gar nicht anders erwartet werden kann. Da sich aber gerade bei der Methode, welche im Prinzip die grösste Zuverlässigkeit verspricht, die theoretischen Forderungen bestätigt haben, so darf vermutet werden, dass die Ergebnisse der beiden anderen besonders stark durch Versuchsfehler entstellt sind.

3. Es wurde diskutiert, mit wie grosser Sicherheit die Existenz der Anomalie der binären starken Elektrolyte gegenwärtig behauptet werden darf. Ein definitives Urteil darüber kann ohne ganz ausführliche Durcharbeitung des vorhandenen Zahlenmaterials nicht gefällt werden; doch darf man wohl vermuten, dass bei Säuren bei Konzentrationen, welche unterhalb etwa 0·05-Normalität liegen, die Abweichungen Beträge nicht überschreiten, für deren unzweifelhafte Feststellung die Genauigkeit sowohl der kryoskopischen wie der Leitfähigkeitsmethode gegenwärtig nicht ausreicht.

Prag und Leipzig, Oktober 1903.

Gefrier- und Siedeversuche zu Molekulargewichtsbestimmungen.

Von

Ernst Beckmann.

(Mit 1 Figur im Text.)

I. Schmelzpunkts-Isomerieerscheinung bei Methylenjodid.

Gelegentlich der Untersuchung des Molekulargewichts von Schwefel in Lösungsmitteln habe ich auch Methylenjodid zu Gefrierversuchen herangezogen. Nachdems das Kahlbaumsche und selbstbereitete Methylenjodid mit Hilfe von Natriumthiosulfatlösung entfärbt und durch wiederholtes Ausfrieren gereinigt waren, fand sich bei genauern Schmelzpunktsbestimmungen, dass auch die reinsten Präparate nicht immer denselben Schmelzpunkt aufwiesen.

Die Anwendung meines Gefrierapparats mit elektromagnetischem Rührer[1]) gestattete mir sehr exakte Bestimmungen auszuführen und den Einfluss von unregelmässigem Rühren, sowie von Luftfeuchtigkeit auszuschliessen. In der Regel wird bei mässigem Rühren der Erstarrungspunkt bei $+4^0$ gefunden, beschleunigtes Rühren gibt aber oft einen etwas höhern Erstarrungspunkt.

Bei 734 mm Atmosphärendruck lagen die Schmelzpunkte der kristallisomeren Substanzen bei $+4^0$ und $+4{\cdot}47^0$, also $0{\cdot}47^0$ auseinander.

Die niedriger schmelzende Abscheidung besteht aus flachen, breiten, blattartig verzweigten Nadeln, die höher schmelzende aus zarten dünnen Nadeln.

Man hat es nicht immer in der Hand, das Erstarren bei niedrigerer oder höherer Temperatur erfolgen zu lassen. In der Regel gestattet das Einimpfen einmal erhaltener fester Substanz, eine weitere Abscheidung von gleichem Schmelzpunkt zu erzielen, sicher gelingt es aber mit Hilfe höher schmelzender Substanz diese zur Abscheidung zu bringen.

Der Körper mit höherm Schmelzpunkt erscheint als der stabilere. Die Existenz von zwei isomeren Modifikationen des Methylenjodids zeigt sich auch in einem wechselnden Gefrierpunkt der damit bereiteten

---

[1]) Diese Zeitschr. **21**, 240 (1896) und **44**, 173 (1903).

Lösungen. Auch hier kann man beobachten, dass nach scharfer Einstellung des Thermometers bisweilen, insbesondere bei schnellerm Rühren, sicher aber beim Einimpfen des höher schmelzenden Methylenjodids, die Temperatur sich um rund $^1/_2{}^0$ erhöht und dann wieder völlig konstant wird.

Zur nähern Erkenntnis dieser Erscheinungen habe ich mit einigen Substanzen von bekanntem Molekulargewicht die Gefrierpunktskonstanten der beiden Modifikationen des Methylenjodids ermittelt und gefunden, dass die höher schmelzende Modifikation auch eine etwas höhere Gefrierpunktskonstante besitzt. Wie man aus den folgenden Versuchen ersehen wird, sind die Differenzen recht klein, und es dürfte nur eine sehr geringe Änderung des Energiegehaltes mit den Verwandlungen verbunden sein.

Bestimmungen der molekularen Gefrierkonstanten von Methylenjodid.

Methylenjodid g	g Substanz in 100 g Lösungsmittel	Erniedrigung	Molekulargewicht	Molekularerniedrigung bei grösster Verdünnung
I. Gelöste Substanz: Kampfer. Molekulargewicht 152.				
a. Niedriger Schmelzpunkt (+ 4°).				
28·95	0·095	0·081	130	132
28·95	0·204	0·171	127	
28·95	0·681	0·560	125	
b. Höherer Schmelzpunkt (+ 4·7°).				
28·95	0·095	0·088	140	141
28·95	0·204	0·183	136	
28·95	0·681	0·600	134	
II. Gelöste Substanz: Kampfer. Molekulargewicht 152.				
a. Niedriger Schmelzpunkt (+ 4°).				
30·00	0·38	0·337	134	139
30·00	0·74	0·635	130	
30·00	1·11	0·916	125	
b. Höherer Schmelzpunkt (+ 4·7°).				
30·00	0·38	0·347	138	143
30·00	0·74	0·643	133	
30·00	1.11	0·962	131	
III. Gelöste Substanz: Benzoylmenthol. Molekulargewicht 260.				
a. Niedriger Schmelzpunkt (+ 4°).				
30·00	0·375	0·194	134	141
30·00	0·767	0·372	126	
30·00	1·17	0·541	119	
b. Höherer Schmelzpunkt (+ 4·7°).				
30·00	0·375	0·207	143	148
30·00	0·767	0·397	134	
30·00	1·17	0·576	118	

Hiernach ergeben sich als mittlere Konstanten für Methylenjodid:

vom Schmelzpunkt 4° = 137
„ „ 4·47° = 144.

Daraus berechnen sich nach der van 't Hoffschen Formel $0{\cdot}02\frac{T^2}{W}$ die latenten Schmelzwärmen für die Substanz vom Schmelzpunkt:

4° = 11·2 Kal.
4·7° = 10·7 „

Mittels dieser Gefrierkonstanten ist versucht worden, das Molekulargewicht des Schwefels, Phosphors und Jods, in Methylenjodid zu ermitteln.

Methylenjodid g	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Erniedrigung	Molekulargewicht
I. Molekulargewicht von Schwefel. S_8 = 256.			
1. Versuchsreihe:			
a. Bei niedrigem Schmelzpunkt (+ 4°).			
30·00	0·728	0·405	246
30·00	1·48	0·813	249
b. Bei höherm Schmelzpunkt (+ 4·7°).			
30·00	0·728	0 441	238
30·00	1·48	0·871	245
2. Versuchsreihe:			
a. Bei niedrigem Schmelzpunkt (+ 4°).			
30·00	0·14	0·075	256
30·00	0·49	0·269	250
30·00	0·96	0·522	252
b. Bei höherm Schmelzpunkt (+ 4·7°).			
30·00	0·14	0·073	276
30·00	0·49	0·283	249
30·00	0·96	0·543	255
II. Molekulargewicht von Selen. Se_8 = 633; Se_{10} = 791.			
a. Bei niedrigem Schmelzpunkt (+ 4°).			
30·00	0·302	0·052	796
b. Bei höherm Schmelzpunkt (+ 4·7°).			
30·00	0·302	0·056	778
III. Molekulargewicht von Phosphor. P_4 = 123			
a. Bei niedrigem Schmelzpunkt (+ 4°).			
30·00	0·23	0·270	117
30·00	0·60	0·770	107
b. Bei höherm Schmelzpunkt (+ 4·7°).			
30·00	0·23	0·272	122
30·00	0·60	0·699	124

Methylenjodid g	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Erniedrigung	Molekulargewicht
IV. Molekulargewicht von Jod. $J_2 = 254$.			
a. Bei niedrigem Schmelzpunkt (+4°).			
30·00	0·20	0·110	249
30·00	0·68	0·379	246
30·00	1·24	0·692	246
b. Bei höherm Schmelzpunkt (+4·7°).			
30·00	0·20	0·117	246
30·00	0·68	0·390	251
30·00	1·24	0·714	250

Die Versuche mit Methylenjodid weisen darauf hin, bei Gefrierpunktsbestimmungen, wenn Abweichungen der Temperatureinstellungen vorkommen, in Betracht zu ziehen, ob nicht das Lösungsmittel in isomeren Formen mit verschiedenem Schmelzpunkt zu kristallisieren vermag. Natürlich ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die im vorliegenden Fall 0·47° betragende Schmelzpunktsdifferenz bei andern Substanzen viel geringer ist und noch leichter auf Versuchsfehler zurückgeführt wird.

Beim Methylenjodid hat die beobachtete Isomerie einen besondern Reiz, da die Möglichkeit chemischer Isomerie, welche bei der Formulierung eines disubstituierten Methans in der Ebene sich zeigt, bei Übertragung der Formel in den Raum nach van't Hoff verschwindet. Wahrscheinlich ist hier die Isomerie an den festen Zustand gebunden und von der Art, wie sie auch beim Benzophenon beobachtet ist. Die Absicht mit dieser letztern Substanz ähnliche Versuche anzustellen scheiterte daran, dass nur die bei 48° schmelzende Modifikation erhalten werden konnte. Ein bei 28° schmelzendes Isomeres ist in meinem Institut aus destilliertem Benzophenon mehrmals auskristallisiert; Versuche absichtlicher Darstellung misslangen aber bis jetzt. Ähnlich ist es auch zunächst K. Schaum[1]) ergangen.

Die von mir früher in Schwefelkohlenstoff gefundenen Molekulargrössen von Schwefel, Phosphor und Jod treffen auch für Lösungen in Methylenjodid zu.

Die geringen Depressionen machen die Bestimmungen mit Selen etwas unsicher. Wenn bei meinen frühern Versuchen in Phosphorlösungen die Formel Se_8, bei meinen jetzigen Se_{10} gefunden worden ist,

[1]) Diese Zeitschr. **25**, 722 (1898). Dazu vergl. Oechsner de Coninck, Compt. rend. **130**, 40 (1900) und K. Schaum und F. Schönbeck, Wied. Ann. (4) **8**, 652.

so bestätigt dies wenigstens, dass, wie beim gelösten Schwefel, auch das gelöste Selen aus vielen Atomen bestehende Moleküle bildet.

Die Absicht, das Verhalten bei höhern Drucken, sowie der Chlor- und Bromverbindungen zu studieren, liess mich längere Zeit nicht zur Veröffentlichung obiger Versuche kommen.

Inzwischen haben sich, wie ich bei Durchsicht der Literatur sehe, Garelli und Bassani[1]) mit der Anwendung von Methylenjodid zu Gefrierversuchen beschäftigt und ebenfalls gefunden, dass Schwefel und Jod die von mir ermittelten Moleküle besitzen. Die Temperatureinstellung machte ihnen erhebliche Schwierigkeiten; sie geben den Schmelzpunkt zu 4° an. Über gelegentlich beobachtete Schmelzpunktserhöhungen des Lösungsmittels lassen ihre Angaben so stark in Zweifel, dass in den Referaten (Diese Zeitschr. **38,** 503. 1901 und Chem. Centralblatt 1901, II. 395) keine Notiz davon genommen wurde.

Bei Anwendung des Gefrierapparats mit elektromagnetischem Rührer und konstanter Aussentemperatur habe ich keine andern Schwierigkeiten beobachtet als diejenigen, welche der doppelte Schmelzpunkt bedingt.

II. Molekulargewicht von Aluminium- und Ferriverbindungen.

Nach den Versuchen von Deville und Troost (1857[2]) über die Dampfdichte des Aluminiumchlorids, bezw. -bromids und -jodids, sowie den von diesen Autoren vorgenommenen Bestimmungen der Dampfdichte des Eisenchlorids hat man diese Verbindungen $= Al_2Cl_6$, (bezw. Br_6, J_6) und Fe_2Cl_6 formuliert. In denselben wurde Aluminium, bezw. Eisen als Doppelatom angenommen, worin je eine Wertigkeit der beiden vierwertigen Metallatome durch gegenseitige Bindung ausgeglichen war.

Wie (1879) Viktor Meyer[3]) sagt, fanden die Resultate dieser nach der Dumasschen Methode ausgeführten Dampfdichte-Bestimmungen bei vielen Chemikern keine volle Anerkennung, und man behielt die frühern einfachern Formeln $AlCl_3$, $FeCl_3$ etc. bei. Man meinte, dass vielleicht die Dampfdichte bei zu niedrigen Temperaturen bestimmt sei, bei denen der gebildete Dampf noch nicht die normalen Eigenschaften der Gase besitze.

Die von Viktor Meyer und C. Meyer[4]) nach der Verdrängungsmethode in Stickstoff ausgeführte Untersuchung bestätigte zunächst die

---

[1]) Gazz. chim. ital. **31,** I, 407 (1901).
[2]) Compt. rend. **45,** 821 und Ann. Chem. Pharmaz. **105,** 213.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **12,** 1198 (1879).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **12,** 1198 (1879).

Angabe von Deville und Troost, wonach Eisenchlorid bei der Temperatur des siedenden Schwefels die zu der Formel Fe_2Cl_6 führende Dampfdichte besitzt. Gefundene Dichte: 11·4 statt berechnet 11·23. Auch Erhöhung der Temperatur von 447—619° liess die Dampfdichte so gut wie unverändert.

Als aber Nilson und Pettersson[1]) 1887 die Dampfdichte des Aluminiumchlorids nach dem Gasverdrängungsverfahren bei der Siedetemperatur des Schwefels neu bestimmten, fanden sie, dass die Dichte bei 440° abweichend von Deville und Troost, welche bei 350 und 440° die Dichte konstant = 9·20 gefunden hatten, nur 7·79 betrug und bei Erhöhung der Temperatur bis schliesslich 1260° auf 4·27 fiel. Daraus schlossen sie, dass das Chlorid bei 758° (Dichte = 4·80) noch nicht völlig vergast sei, und bei etwa 835° seine normale Dichte 4·6 annehme, welche der Formel $AlCl_3$ entspreche.

Seit dieser Zeit wird von der grossen Mehrzahl der Chemiker bei der Formulierung dreiwertiges Aluminium, bezw. Eisen bevorzugt. Darin hat sich auch kaum etwas geändert, als 1888 C. Friedel und J. M. Crafts[2]) die höhere Dampfdichte stützten. Sie zeigten, dass Aluminiumchlorid schon bei 183° den Dampfdruck einer Atmosphäre und im Naphtalindampf, bei 218°, sowie bei höhern Temperaturen wohl ziemlich sicher vollkommenen Gaszustand besitze. Zwischen 218 und 432·7° fanden sie nach der Dumasschen Methode konstante Dampfdichte, welche genügend auf die Formel Al_2Cl_6 stimmte. Die widersprechenden Resultate von Nilson und Pettersson wurden der Viktor Meyerschen Methode zur Last gelegt, weil die Vermischung des Dampfes mit einem Gase die Dissociation begünstige.

Dem gegenüber halten aber Nilson und Pettersson[3]) die Formulierung $AlCl_3$ aufrecht. Ihre Versuche ergeben, dass die Dampfdichte des Aluminiumchlorids bei der Bestimmung nach Dumas[4]) in dem Temperaturintervall von 209° (Nitrobenzol) bis 440° (Schwefel) von 9·9 bis 8·79 sinkt, während die Dichte von Al_2Cl_6 9·2 beträgt. Die Inkonstanz der Dichte spricht ihnen gegen die Annahme der Formel Al_2Cl_6. Von 440° an bis 800° geht der Wert bei den Bestimmungen in Kohlendioxyd nach dem Verdrängungsverfahren auf 4·6 herunter, welcher der Formel $AlCl_3$ entspricht und bleibt konstant bis 1000°. Hierdurch glauben sie jedes höhere Molekulargewicht als $AlCl_3$ widerlegt zu haben.

---

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 458 (1887).
[2]) Compt. rend. **106**, 1764 (1888).
[3]) Diese Zeitschr. **4**, 206 (1889). [4]) Diese Zeitschr. **4**, 217 (1889).

Nach den Untersuchungen von Nilson und Pettersson wiederholte Viktor Meyer[1]) seine Dichtebestimmung mit Eisenchlorid in dem Temperaturbereich von 448° (Schwefeldampf) bis 1300° in Stickstoff nach seinem Verdrängungsverfahren. Bei 448° war die Dampfdichte bereits etwas kleiner (10·487) als der Formel Fe_2Cl_6 entspricht (11·2).

Als bei höhern Temperaturen die Dampfdichte immer mehr sank, woran auch der Ersatz des Stickstoffs durch Chlor nichts änderte, schloss Viktor Meyer, dass „das Molekulargewicht von Beginn der Vergasung an kleiner — folglich = $FeCl_3$ ist.“ Eine Übereinstimmung der Werte mit der Dichte des letztern (bei 750 bis 1077°) hält Viktor Meyer nicht für beweisend, weil erhebliche Chlorürbildung beobachtet wurde. Viktor Meyer ist so überzeugt, dass nur die Formel $FeCl_3$ berechtigt sei, dass er bedauert, im Jahre 1879 selbst zur Befestigung der Formel Fe_2Cl_6 beigetragen zu haben.

Als Roux und Louïse aus Dampfdichtebestimmungen des Aluminiumäthyls[2]), bezw. -methyls[3]) in Übereinstimmung mit den frühern Versuchen von Odling und Buckton[4]) auf die Existenz von Molekülen der Formel $Al_2(C_2H_5)_6$ und $Al_2(CH_3)_6$ geschlossen hatten, wurde von V. Meyer[1]), Grünwald[5]) und Quincke[6]) die Berechtigung dieser Ansicht zurückgewiesen, weil die Dampfdichten bei 10° über dem Siedepunkte bereits 20% zu niedrig gefunden wurden.

Aus der Dampfdichte des Aluminiumacetylacetonats glaubt A. Combes[7]) auf die Formel $Al(C_5H_7O_2)_3$ und die Dreiwertigkeit des Aluminiums schliessen zu dürfen.

Die Formel $FeCl_3$ hat weiter Bestätigung gefunden, als P. Th. Müller[8]) (1894) das Molekulargewicht des wasserfreien Eisenchlorids nach der Siedemethode in alkoholischer und ätherischer Lösung untersuchte.

A. Werner und W. Schmujlow[9]) fanden auch in Pyridin die Formeln $AlCl_3$ und $FeCl_3$ bestätigt.

Nachdem ich 1890[10]) gefunden hatte, dass Schwefel in Lösungen ein Molekulargewicht S_8 besitzt, während Dampfdichtebestimmungen von

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 687 (1888).
[2]) Compt. rend. **106**, 73 (1888). [3]) Compt. rend. **106**, 602 (1888).
[4]) Phil. Mag. (2) **29**, 316 und Ann. Chem. Pharmaz. Suppl. **4**, 109 (1865).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 701 (1880).
[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 551 (1889).
[7]) Compt. rend. **108**, 405 (1889). [8]) Compt. rend. **118**, 644 (1894).
[9]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **15**, 24 bezw. **22** (1897).
[10]) Diese Zeitschr. **5**, 81 (1890).

H. Biltz[1]) in der Nähe des Siedepunktes Moleküle $S_{7\cdot07}$ ergeben hatten, die mit der höhern Temperatur beständig kleiner wurden, genau wie beim Aluminiumchlorid und Eisenchlorid, konnte ich die Ansicht von Nilson und Pettersson, sowie von V. Meyer, dass in den Temperaturen inkonstanter Dampfdichten noch kein vollkommener Gaszustand erreicht sei, nicht mehr anerkennen. Auch die verdünntesten Lösungen des Schwefels in Schwefelkohlenstoff und andern Lösungsmitteln ergaben ein Molekül, welches das selbst unmittelbar über dem Siedepunkt gefundene $S_{7\cdot36}$[2]) an Grösse übertrifft.

Die ersten von mir im Jahre 1892 ausgeführten Versuche mit Aluminiumchlorid und Eisenchlorid in Alkohol, bezw. Äther führten in Übereinstimmung mit den oben erwähnten Versuchen von P. Th. Müller über Eisenchlorid, sowie von A. Werner und Schmujlow über Aluminium- und Eisenchlorid zur Molekulargrösse $AlCl_3$, bezw. $FeCl_3$.

Aluminiumchlorid $AlCl_3$ = 133·5 Molekulargewicht.
Lösungsmittel: Äther. Molekularerhöhung = 21·1.

Lösungsmittel g	Substanz g	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Erhöhung	Gefundenes Molekulargewicht
9·17	0·2881	3·14	0·485	137
9·17	0·5670	6·18	0·845	154
9·17	0·8530	9·30	1·160	169
9·17	1·2645	13·79	1·540	189

Aus dem Ansteigen des Molekulargewichts bei Erhöhung der Konzentration lässt sich kein sicherer Schluss ziehen, weil das Aluminiumchlorid nicht ohne Einwirkung auf den Äther bleibt und schliesslich etwas Salzsäuregas entwickelt.

Äthylalkohol reagierte mit Aluminiumchlorid zu lebhaft, um eine korrekte Bestimmung aussichtsvoll erscheinen zu lassen.

Eisenchlorid $FeCl_3$ = 162·3 Molekulargewicht.
Lösungsmittel: Äther. Molekularerhöhung = 21·1.

Lösungsmittel g	Substanz g	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Erhöhung	Gefundenes Molekulargewicht
8·73	0·4900	5·61	0·720	164
8·73	0·6382	7·31	0·930	166
8·73	0·8127	9·31	1·160	169
8·73	0·9393	10·76	1·330	174
8·73	1·1093	12·70	1·530	175
15·8	0·2420	1·53	0·190	170
15·8	0·5937	3·76	0·436	182
15·8	0·8572	5·43	0·620	185

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 940 (1888). [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2493, 1901.

Eisenchlorid $FeCl_3$ = 162·3 Molekulargewicht.
Lösungsmittel: Äthylalkohol. Molekularerhöhung = 11·5.

Lösungsmittel g	Substanz g	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Erhöhung	Gefundenes Molekular-gewicht
10·4	0·2461	2·37	0·140	195
10·4	0·4348	4·18	0·260	185
10·4	0·6931	6·66	0·435	176
10·4	0·9366	9·01	0·610	170
10·4	1·2028	11·57	0·818	163

Durch die in den vorstehenden Versuchen enthaltene Bestätigung der Moleküle $AlCl_3$, bezw. $FeCl_3$ erscheint es nicht ausgeschlossen, dass gleichwohl grössere Moleküle in Lösungen existieren können.

Alkohol, Äther und Pyridin sind Substanzen, welche eine grosse Reaktivität und dissociierende Kraft besitzen.

In Schwefelkohlenstoff, einem Körper mit geringerer dissociierender Kraft, sind denn auch von Elmer P. Kohler[1]) nach der Siedemethode bei Aluminiumbromid und Aluminiumjodid Werte gefunden worden, die den Molekülen Al_2Br_6, bezw. J_6 entsprechen. Die Verbindungen, welche aus Aluminiumbromid, Schwefelkohlenstoff und Brom von Plotnikow[2]) erhalten worden sind, lassen es allerdings als nicht ganz zweifellos erscheinen, ob aus Aluminiumbromid und Schwefelkohlenstoff nicht ein komplizierteres Molekül durch lockere Bindung entsteht.

Bestimmung des Aluminiums in siedendem Brom.

Komplikationen erscheinen am sichersten ausgeschlossen bei Versuchen mit Aluminiumbromid in Brom selbst. Von diesem war nach meinen frühern Versuchen[3]) zu erwarten, dass es ein Körper von geringer dissociierender Kraft sei.

Ein weiter unten mitgeteilter Versuch mit Metabrombenzoesäure bestätigt diese Voraussetzung.

Nachdem weiterhin konstatiert war, dass Aluminiumbromid in siedendem Brom löslich ist, war hier ein Mittel gegeben, das Molekulargewicht des Aluminiumbromids in unzweifelhafter Weise zu bestimmen[4]).

[1]) Chem. Centralblatt 1900, II, 1261 und Amer. Chem. Journ **24**, 383 (1900).

[2]) Chem. Centralblatt 1901, II, 1221 ff.

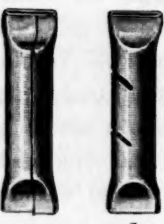
[3]) Diese Zeitschr. **6**, 470 (1890) und **18**, 475 (1895).

[4]) Durch Einführung von Metall in überschüssiges Chlorgas ermittelte H. Biltz in analoger Weise die Dampfdichte des Eisenchlorids. Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 2771 (1888).

Um alle Fehler, welche durch die leichte Zersetzlichkeit des Aluminiumbromids durch Feuchtigkeit der Luft veranlasst werden konnten, auszuschliessen, habe ich dasselbe durch Reaktion von Aluminium auf Brom im Siedegefäss selbst erzeugt. Dies hatte seine erheblichen experimentellen Schwierigkeiten. Bringt man nämlich Aluminium als dünnen oder dicken Draht in ein Probierrohr, welches Brom enthält, so tritt bald Erwärmung ein, und beide vereinigen sich unter Schmelzen des Metalls, welches als glühende Kugel unter lebhaftem Funkensprühen auf dem Brom herumfährt.

Sobald die Metallkugel mit dem Glas in Berührung kommt, muss man gewärtigen, dass dieselbe in das Glas sich einschmilzt und dasselbe zersprengt.

In der folgenden Weise gelingt es aber, das Aluminium ganz gefahrlos in einem Siederohr auf Brom reagieren zu lassen, während sich dasselbe im vollen Sieden befindet. Der zu verwendende Aluminiumdraht wird einfach in ein beiderseits offenes Silberrohr gebracht, das nun, wie nebenstehende Fig. 1 zeigt, an beiden Enden durch Zukneifen geschlossen wird. Durch die Naht und die an den Enden bleibenden Spalten (Fig. 1a), oder auch durch Einschnitte (Fig. 1b), welche mit der Laubsäge sehr leicht zu machen sind, kann das Brom nur in beschränkter Weise eindringen, wodurch die Reaktien gemässigt und ohne Feuererscheinung oder höchstens Versprühen von einzelnen Funken und ohne Gefahr für das Glasrohr sich vollzieht. An dem Nachlassen der zuerst auftretenden heftigen Rauchbildung lässt sich das Ende der Reaktion erkennen.



Silberröhren zur Einführung von Brom $^2/_1$ wirkl. Grösse.

Den Versuch führt man notwendigerweise in einem Apparat für direktes Heizen aus, wie ich ihn in dieser Zeitschrift wiederholt[1]) abgebildet habe. Natürlich ist zu vermeiden, dass Bromdämpfe mit Stöpseln oder Gummi in Berührung kommen, was durch Anwendung von Glasschliffen, Verlängerung des Siederohrs und Anschmelzen des Kühlers leicht verhindert wird.

Als Siedeerleichterer und Füllmaterial sind zuerst Platintetraëder, bezw. -kugeln verwendet worden, späterhin, weil sie durch siedendes Brom etwas angegriffen wurden, massive Silberperlen von 2—3 mm Durchmesser. Dieselben sind gegen siedendes Brom ebenfalls nicht indifferent, das entstehende Bromsilber löst sich aber in Brom nicht auf und bedeckt das Silber als dünne Kruste, die vor weiterer Einwirkung schützt.

[1]) Diese Zeitschr. **21**, 246 (1896) und **40**, 130 (1902).

Eine Hauptbedingung für das Gelingen des Versuchs ist die Reinheit des zu verwendenden Broms. Beim Fraktionieren muss jede Berührung mit organischen Stoffen vermieden werden. Selbst bei ganz konstant übergehendem Brom wurden nur dann sichere Resultate erzielt, nachdem durch Destillieren über Phosphorpentoxyd jede Spur Wasser beseitigt war.

Der Versuch lässt sich nun in der folgenden Weise ausführen. Das mit dem Füllmaterial und dem Brom beschickte Siedegefäss wird bei langsam vergrösserter Flamme erhitzt, bis eine weitere kleine Vermehrung der Heizung keine Temperaturerhöhung mehr bedingt[1]), oder man überhitzt zunächst ohne Anwendung von Füllmaterial und ermässigt sodann die Temperatur durch Zugeben von Silberperlen bis zur Konstanz[2]). Nach Ablesen des Siedepunkts des Lösungsmittels wird das Thermometer aus der Flüssigkeit in die Höhe gezogen und das im Silberrohr eingeschlossene Aluminium eingeworfen. Nach Vollendung der Reaktion schiebt man das Thermometer in die Flüssigkeit zurück und bestimmt den sich konstant einstellenden Siedepunkt der Lösung. Durch Zugeben von weitern Portionen Aluminium erhält man in analoger Weise eine Serie von Versuchen bei verschiedener Konzentration.

Für die Berechnung ist angenommen worden, dass ein Atom Aluminium drei Atome Brom bindet. Diese Menge ist von dem Gesamtbrom in Abzug gebracht. Die molekulare Erhöhung wurde durch die unten mitgeteilten Versuche mit Tetrabromkohlenstoff ermittelt.

Bestimmung von Aluminium in siedendem Brom.
Molekulare Siedepunktserhöhung 52°.
Molekulargewicht berechnet für $AlBr_3 = 267$.
„ „ „ $Al_2Br_6 = 534$.

	Brom g	Aluminium g	Aluminium-bromid g	Brom korrigiert	Erhöhung	Molekular-gewicht gefunden	Molekular-gewicht berechnet
I	30·00	0·0798	0·786	29·29	0·263	531	534
I	30·00	0·1036	1·807	28·37	0·602	550	
II	30·00	0·102	1·005	29·10	0·340	528	534
II	30·00	0·210	2·069	28·17	0·679	562	
II	30·00	0·318	3·133	27·23	1·024	584	

Aus diesen Versuchen geht, wie ich glaube, unzweideutig hervor, dass Aluminiumbromid in einem geeigneten Lösungsmittel von geringer dissociierender Kraft Moleküle mit zwei Atomen Aluminium zu bilden im Stande ist. Wenn man aber damit die Dampfdichte von Deville

[1]) Diese Zeitschr. **21**, 249 (1896).
[2]) Diese Zeitschr. **40**, 131 ff. (1902).

und Troost bezüglich der Bromverbindung anerkennt, muss dieses auch bei der Chlor- und Jodverbindung geschehen.

Molekulargewicht der Ferriverbindungen.

Versuche durch Einwirkung von Eisen auf Brom zu einem Molekulargewicht des Eisenbromids zu gelangen, führten wegen der geringen Löslichkeit desselben nicht zum Erfolg. Auch die Versuche zur Bestimmung des Eisenchlorids in organischer Substanz mit geringer dissociierender Kraft haben bisher keine brauchbaren Resultate ergeben. Entweder war die Löslichkeit zu gering, oder das Auftreten von Salzsäuredämpfen verriet eine chemische Einwirkung. Gelegentlich wurden allerdings, z. B. in Phosphoroxychlorid, sowie in Benzil, Werte erhalten, welche über das Molekulargewicht der Verbindung $FeCl_3$ hinausgehen.

Wie ich glaube, wird man sich in immer weitergehendem Masse dazu entschliessen müssen, die Molekulargewichte von Substanzen als mit den äussern Bedingungen in begrenzter Weise veränderlich aufzufassen. Bei manchen Verbindungen, wie z. B. beim Stickstoffdioxyd, hat man sich an das Auftreten grösserer und kleinerer Moleküle gewöhnt, bei andern noch nicht. Bei Eisen- und Aluminium-Halogenverbindungen, deren Formeln mit einem Atom Metall gewöhnlich allein gebraucht werden, wird man in Zukunft wieder von Molekülen mit zwei Atomen Metall reden dürfen.

Vielleicht wird es sich notwendig machen, den Unterschied bei Molekulargewichten auch formell zu kennzeichnen. Man braucht nur daran zu denken, dass neuerdings auch die Ionen mit Rücksicht auf die Molekulargewichtsbestimmungen in Lösungen als vollwertige Moleküle zu gelten haben.

Ebenso wie ein Molekül Aluminiumchlorid und ein Molekül Eisenchlorid keine eindeutigen Begriffe mehr sind, kann man unter Molekül Chlor das Molekül Cl_2, sowie das Ionenmolekül Cl' verstehen, und vielleicht darf man auch noch von dem Atommolekül Cl reden.

III. Bestimmungen in siedendem Brom.

Die mit Aluminium und Brom erhaltenen Resultate liessen als wünschenswert erscheinen, einige weitere Metalle in derselben Weise zur Reaktion zu bringen, um das Molekulargewicht ihrer Bromide zu kontrollieren.

Zunächst mögen einige Versuche mitgeteilt werden, welche zur Bestimmung der Konstanten mit Tetrabrommethan, sowie zur Beur-

teilung der dissociierenden Kraft mit *m*-Brombenzoesäure ausgeführt worden sind.

1. Tetrabrommethan in Brom. CBr_4 = Molekulargewicht 331·8.

Brom g	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Erhöhung	Molekulare Erhöhung	Mittel
30·00	0·85	0·138	53·9	
30·00	1·68	0·260	51·4	52
30·00	2·56	0·391	50·7	

2. *m*-Brombenzoesäure in Brom. $C_6H_4BrCOOH$.

Brom g	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Erhöhung	Molekulargewicht gefunden	Molekulargewicht berechnet
28·00	0·29	0·052	290	
28·00	0·55	0·099	289	201
28·00	0·81	0·140	301	

Das Molekül der *m*-Brombenzoesäure erscheint also, wie zu erwarten war, durch Association um die Hälfte zu gross.

3. Zinn in Brom.

Brom g	g Substanz in 100 g Lösungsmittel	g $SnBr_4$ auf 100 g Brom	Erhöhung	Gefundenes Molekulargewicht	Berechnet für $SnBr_4$
28·2	0·1421	1·88	0·225	434	439
28·2	0·5545	7·66	0·910	438	
28·2	0·7357	10·35	1·220	441	

Durch die Erledigung des Molekulargewichts des Zinnbromids im Sinne der Formel $SnBr_4$ wird natürlich die Frage nach der Molekulargrösse des Zinnbromürs, bezw. -chlorürs nicht berührt. V. und C. Meyer[1]) haben deren Molekulargrösse durch Dampfdichtebestimmung, in Stickstoff, bei niedriger Temperatur (619 und 697°) entsprechend der Formel Sn_2Cl_4 gefunden, während V. Meyer und H. Züblin[2]) bei 880 und 970° eine auf die Formel $SnCl_2$ stimmende Dampfdichte erhielten. Offenbar vermag das Zinnchlorür je nach den äussern Verhältnissen sowohl das eine wie das andere Molekül zu bilden.

Wenn später H. Biltz und V. Meyer[3]) die Molekularformel Sn_2Cl_4 wieder fallen liessen, so ist dies nur Folge der Ansicht, dass Dämpfe weit über den Siedepunkt hinaus noch anormalen Gaszustand aufweisen können. Demgegenüber hat H. Biltz[4]) nachher einmal mitgeteilt, dass

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 1195 (1879).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 811 (1880).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 22 (1888).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 2775 (1888).

Methylenbromid nur drei Grade über dem Siedepunkte fast normale Dampfdichte besitzt.

Auch durch die Versuche von Werner und Schmujlow[1]), nach welchen sie in Pyridin für Zinnchlorür und Zinnbromür die Formeln $SnCl_2$, bezw. $SnBr_2$ bestätigt fanden, sowie durch das von N. Castoro[2]) in Urethan gefundene Molekulargewicht $SnCl_2$, halte ich das grössere Molekulargewicht, welches die Dampfdichten ergeben haben, nicht für widerlegt.

4. Antimon in Brom.

Brom g	g Substanz in 100 g Lösungsmittel	g $SbBr_3$ auf 100 g Brom	Erhöhung	Gefundenes Molekulargewicht	Berechnet für $SbBr_3$
27·6	0·2110	3·40	0·330	536	520
27·6	0·3556	5·83	0·570	532	
27·6	0·4776	7·96	0·752	550	

5. Arsen in Brom.

Brom g	g Substanz in 100 g Lösungsmittel	g $AsBr_3$ auf 100 g Brom	Erhöhung	Gefundenes Molekular-gewicht	Berechnet für $AsBr_3$
28·2	0·1266	1·91	0·318	312	315
28·2	0·2592	3·98	0·647	320	
28·2	0·3820	5·94	0·968	319	

Nach den mitgeteilten Versuchen bilden Antimon und Arsen in Bromlösung Moleküle, welche nur ein Atom Metall enthalten; sie weichen also hierin vom Aluminium ab.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 15, 22 und 23 (1897).
[2]) Gazz. chim. ital. 28, II, 317 (1898).

Leipzig, Laboratorium für angewandte Chemie 1903.

Über die innere Reibung von Lösungen.

Von

Julius Wagner.

(Zum Teil nach Versuchen von **Johannes Mühlenbein.**)

Vor längerer Zeit habe ich in einer Untersuchung über die Zähigkeit der Salzlösungen[1]) als einzige stöchiometrische Ausbeute die Beziehung gefunden, dass Kobalt- und Nickelsulfat in äquivalenten Lösungen annähernd dieselbe innere Reibung haben.

Einige Jahre darauf veranlasste der Mann, dem dieser Band der Zeitschrift gewidmet ist, mich zu einer erneuten Untersuchung der Angelegenheit, durch den Hinweis, dass alle Regelmässigkeiten bei Salzlösungen schärfer hervortreten, wenn eine Vergleichung durch die Wahl äquimolarer Lösungen erleichtert ist.

Allerdings hat diese Untersuchung nicht den Erfolg gehabt, die innere Reibung als eine kolligative Eigenschaft zu erweisen, die Eigenschaft ändert sich ungleich dem Siedepunkt, Gefrierpunkt, osmotischen Verhältnissen u. s. w., nicht mit der Konzentration, unabhängig von der Natur des gelösten Stoffes.

Immerhin liess die gewählte Vergleichsform eine Regelmässigkeit scharf erkennen, die bei den frühern Versuchen nicht hervortrat, eine Beziehung der innern Reibung zum periodischen Gesetz.

Es blieb damals aber unerörtert, ob hier eine unmittelbare Beziehung vorlag oder eine mittelbare, es war möglich, dass die innere Reibung des Wassers in doppelter Weise verändert wird, deren eine konstitutiven Einflüssen unterliegt, wie sie aus dem periodischen Gesetz hervorgehen, während daneben ein kolligativer Einfluss besteht, der von jenem überdeckt wird.

In der Tat sind Normallösungen verschiedener Stoffe in Bezug auf innere Reibung nicht vergleichbar, sobald wir berücksichtigen, dass zwar in einer Raumeinheit ein Äquivalentgewicht sich gelöst befindet, dass aber hierbei eine ganz verschiedene Vertretung von Lösungsmittel durch gelösten Stoff stattfindet.

---

[1]) Wied. Ann. 18, 259 (1883).

Folgt man des leichtern und kürzern Ausdrucks halber den üblichen molekulartheoretischen Anschauungen[1]), so sind in einem Liter Normallösung, und also auch in der Flächeneinheit oder Längeneinheit zwar gleichviel Moleküle gelöster Stoff vorhanden, aber ungleich viele Moleküle Lösungsmittel. Die innere Reibung ist aber als der Widerstand aufzufassen, der der gegenseitigen Verschiebung zweier Schichten von der Dicke eines Moleküls entgegensteht. Er ist also eine Funktion des Zusammenhangs der Moleküle untereinander und hängt ab von der Zahl und der Art der in Betracht kommenden Molekülgattungen.

In wie verschiedener Weise nun die Normallösungen das Lösungsmittel enthalten, zeigt nachstehende Tabelle, deren Zahlen, soweit möglich, aus den Dichten berechnet sind, die ich früher für die in Betracht kommenden Lösungen bestimmt hatte. Vermindert man die gefundenen, in Litergewichten ausgedrückten Dichten durch die darin enthaltenen Mengen des gelösten Stoffes — also um die Grammäquivalente oder deren Bruchteile — so erhält man die im Liter enthaltenen Wassermengen ausgedrückt in g.

Gelöster Stoff	g in der $^1/_1$ Lös.	η	Gelöster Stoff	g in der $^1/_1$ Lös.	η
Aluminiumsulfat	940·87	1·4064	Magnesiumnitrat	976·98	1·1706
Baryumchlorid	984·25	1·1228	Magnesiumsulfat	998·19	1·3673
Baryumnitrat[2])	972·86	1·0893	Manganchlorid	988·35	1·2089
Beryllsulfat	992·52	1·3600	Mangannitrat	979·46	1·1831
Bleinitrat	972·51	1·1010	Mangansulfat	997·27	1·3640
Cäsiumchlorid	939·15	0·9775	Natriumchlorid[3])	982·40	1·0973
Calciumchlorid	989·15	1·1563	Natriumnitrat[3])	970·32	1·0655
Calciumnitrat	977·56	1·1172	Natriumsulfat	989·54	1·2291
Kadmiumchlorid	986·45	1·1342	Nickelchlorid	994·30	1·2055
Kadmiumnitrat	977·36	1·1648	Nickelnitrat	984·11	1·1800
Kadmiumsulfat	993·27	1·3476	Nickelsulfat	999·92	1·3615
Kaliumchlorid	972·05	0·9872	Quecksilberchlorid[4])	974·40	1·0460
Kaliumnitrat	959·36	0·9753	Rubidiumchlorid	940·15	0·9846
Kaliumsulfat	979·27	1·1051	Salzsäure[3])	981·28	1·0671
Kobaltchlorid	992·15	1·2041	Salpetersäure[3])	970·19	1·0266
Kobaltnitrat	981·36	1·1657	Schwefelsäure	981·26	1·0898
Kobaltsulfat	997·47	1·3543	Silbernitrat	986·63	1·0576
Kupferchlorid	985·15	1·2050	Strontiumchlorid	988·35	1·1411
Kupfernitrat	981·66	1·1792	Strontiumnitrat	976·36	1·1150
Kupfersulfat	999·17	1·3580	Thallonitrat[4])	958·66	0·9471
Lithiumsulfat	989·24	1·2905	Zinkchlorid	990·85	1·1890
Lithiumchlorid	981·82	1·1423	Zinknitrat	981·06	1·1642
Magnesiumchlorid	987·87	1·2015	Zinksulfat	998·44	1·3671

[1]) Es lässt sich die ganze Betrachtung natürlich auch unabhängig von der Vorstellung der körperlichen Moleküle unter Einführung der Molekulargewichte durchführen.

[2]) Extrapoliert aus der $^1/_2$-norm. Lösung.

[3]) Nach den von R. Reyher bestimmten Zahlen (Diese Zeitschr. 4, 744. 1888).

[4]) Extrapoliert aus der $^1/_4$-norm. Lösung.

Ordnet man nun je die Chloride, Nitrate und Sulfate nach den im Liter Normallösung enthaltenen Wassermengen, so kommt man zu folgenden Tabellen:

Chloride.

1		*H* 981·28						
2	*Li* 989·24							
3		*Na* 982·40			*Mg* 989·87	*Mn* 988·35		
4	*K* 972·05		*Ca* 989·15			*Co* 992·15	*Ni* 994·30	*Cu* 985·15
5					*Zn* 990·85			
6	*Rb* 940·15		*Sr* 988·35					
7					*Cd* 986·45			
8	*Cs* 939·15		*Ba* 972·86					

Nitrate.

1		*H* 970·19					
2							
3		*Na* 970·32		*Mg* 976·98		*Co* 981·36	
4	*K* 959·36		*Ca* 977·56		*Mn* 979·46	*Ni* 984·11	
5				*Zn* 981·06		*Cu* 981·36	
6			*Sr* 976·36				
7		*Ag* 986·63		*Cd* 977·36			
8			*Ba* 972·86				
9							
10							
11	*Tl* 958·66				*Pb* 972·51		

Sulfate.

1		*H* 981·26					
2	*Li* 989·24		*Be* 992·52				
3		*Na* 989·54		*Mg* 998·17	*Al* 940·87	*Mn* 997·27	*Ni* 999·92
4	*K* 979·27					*Co* 997·47	*Cu* 999·17
5				*Zn* 998·44			
6							
7				*Cd* 993·27			
8							

Aus diesen Tabellen zeigt sich, dass die Zahlen im Wesentlichen in gleicher Richtung sich bewegen als dies früher für die innere Reibung von mir mitgeteilt war[1]).

Es muss deshalb fraglich erscheinen, ob die innere Reibung irgendwelche unmittelbare Beziehung zum periodischen Gesetz hat. Dies um so mehr, als die Zahlen hier wie dort gleichen Gang aufweisen.

Hier wie dort zeigt der Wasserstoff ein abweichendes Verhalten, hier wie dort fällt das Zinknitrat etwas aus der Reihe heraus, die Anomalie zeigt sich aber beim Zink in obigen Tabellen auch bei den Chloriden und bei den Sulfaten, ferner erscheint auch der Wert des Kadmiumnitrats etwas zu hoch, bezw. der des Magnesiumnitrats zu niedrig.

Vergleicht man $^1/_2$-norm. Lösungen, so stellt sich auch hier, wie in den früher gegebenen Tabellen, bei den Nitraten die richtige Reihen-

[1]) Diese Zeitschr. 5, 49 (1890).

folge innerhalb der Fehlermöglichkeit bei den Sulfaten her, bei den Nitraten und Chloriden bleibt die Unregelmässigkeit im wesentlichen bestehen.

	Chloride				Nitrate			
	1/1	1/2	1/4	1/8	1/1	1/2	1/4	1/8
Mg	989·87	994·98	997·19	998·35	976·98	988·79	994·45	997·32
Zn	990·85	996·12	998·16	999·18	981·33	993·16	995·48	997·79
Cd	986·45	993·68	996·91	998·40	977·36	988·88	995·39	997·14

Ob hier Beobachtungsfehler vorliegen oder eine tiefere Beziehung obwaltet, bleibt aufzuklären.

Ersteres erscheint deshalb unwahrscheinlich, weil Unregelmässigkeit auch an andern Stellen auftritt, nämlich bei dem kaum zweifelhaften Wert von Silbernitrat gegenüber Kadmiumnitrat. Bemerkenswert ist ferner der Gang der Zahlen bei den Nitraten von Zink und Kadmium, die auf ein Minimum hinweisen.

Jedenfalls scheint eine Beziehung der innern Reibung zum periodischen Gesetz nur mittelbar vorhanden, weil die tatsächlich vorhandenen Beziehungen zwischen dem Molekulargewicht des gelösten Stoffes und der Menge des Lösungsmittels sich in den Zahlen für die innere Reibung wiederfinden.

Keinesfalls darf aber hieraus geschlossen werden, eine konstitutive Beziehung der innern Reibung bestehe überhaupt nicht. Dass dem so ist, dafür liefern die Seite 868 mitgeteilten Zahlen für η genügenden Anhalt, wenn man, wie dies natürlich notwendig erscheint, Lösungen gleicher Konzentration an Wasser vergleicht.

So finden sich z. B. folgende Reihen mit gleicher Wasserkonzentration, aber stark verschiedener Reibung:

	g Wassser in 1/1-norm. Lösung	η
Natriumchlorid	982·40	1·0973
Lithiumchlorid	981·82	1·1423
Salzsäure	981·28	1·0671
Schwefelsäure	981·26	1·0898
Zinknitrat	981·06	1·1642
Beryllsulfat	992·52	1·3600
Kobaltchlorid	992·15	1·2041
Aluminiumsulfat	940·87	1·4064
Rubidiumchlorid	940·15	0·9846

Die Berücksichtigung des verschiedenen Wassergehalts gleich konzentrierter Lösungen lässt auch eine merkwürdige Erscheinung auf dem

Gebiete der innern Reibung in anderm Lichte erscheinen, nämlich die sogenannte negative Reibung.

Man versteht darunter bekanntlich die Eigentümlichkeit mancher Stoffe, die Reibung des Lösungsmittels herabzusetzen, sie hat mancherlei Erklärungsversuche hervorgerufen:

So hat Arrhenius[1]) angenommen, sie sei eine Folge der elektrolytischen Dissociation. Es ist aber diese Anschauung kaum haltbar. Denn wenn auch der Dissociationszustand von Einfluss auf die innere Reibung sein muss, so kann sich dieser Einfluss nicht in dem Sinne äussern, dass er allein genügt. Es wird vielmehr eine an sich geringere Reibung des Kaliumions gegenüber dem Natriumion angenommen werden müssen. Dissociationsgrad und Ionenbeweglichkeit sind also beide von Einfluss, nicht ersterer allein.

In dieser Richtung werden weitere Versuche und Rechnungen einsetzen müssen.

Eine andere Anschauung hat H. von Euler[2]) ausgesprochen. Hiernach soll die Änderung der innern Reibung hervorgebracht werden: 1. durch eine Vergrösserung, und zwar bei Ionen im umgekehrten Verhältnis ihrer Wanderungsgeschwindigkeit, und 2. durch eine die Reibung des Wassers vermindernde Kompression (Elektrostriktion) des Wassers durch die elektrische Ladung der Ionen.

Diese Deutung steht in Widerspruch mit den Tatsachen. Denn gerade bei Lösungen, die den geringsten Wassergehalt haben, zeigt sich keine negative Reibung, vielmehr bei denen mit dem grössten Wassergehalt. Hieran würde sich natürlich nichts ändern, wenn, wie H. von Euler annimmt, wasserführende Ionen angenommen werden, da seine Ausführungen doch wohl gleichen Wassergehalt bei allen Ionen gleicher Art voraussetzen, abgesehen von der von ihm vorgesehenen Ausnahme bei H und OH.

Jedenfalls aber würde Eulers Erklärung völlig versagen bei einer negativen innern Reibung von Nichtelektrolyten. H. v. Euler hat über Tatsachen in dieser Richtung noch nicht verfügt, inzwischen hat aber mein Schüler Johannes Mühlenbein[3]) solche aufgefunden[4]).

Ich gebe nachstehend die von ihm gefundenen Werte:

---

[1]) Diese Zeitschr. 1, 296 (1887).

[2]) Diese Zeitschr. 25, 541 (1898).

[3]) Über die innere Reibung von Nichtelektrolyten. Inaugural-Dissertation. Leipzig 1901.

[4]) Auch in Gelatinelösungen findet man für KNO_3 und NH_4NO_3 verminderte Reibung (vergl. P. von Schroeder, Diese Zeitschr. 45, 75. 1903).

Nitrobenzol in C_2H_5OH.

η-Nitrobenzol = 1·6047 (η-C_2H_5OH = 1).

g in 100 ccm	s	η beob.	η ber.
12·309 $^1/_1$-molar.	0·83565	0·9984	—
6·154 $^1/_2$- „	0·81445	1·0042	0·9992
3·077 $^1/_4$- „	0·80322	1·0004	0·9996
1·539 $^1/_8$- „	0·79750	1·0003	0·9998

Die Erscheinung ist hier in geringem Grade ausgeprägt, deutlicher wird sie in folgenden Fällen.

g in 100 ccm	s	η
Cyanbenzol in C_2H_5OH.		
η-Cyanbenzol = 1·0768 (C_2H_5OH = 1).		
75·9555 $^{7·5}/_1$-molar	0·95485	0·9091
51·5450 $^5/_1$- „	0·90418	0·8785
39·8357 $^4/_1$- „	0·87894	0·8949
20·6180 $^2/_1$- „	0·83820	0·9210
10·3090 $^1/_1$- „	0·81581	0·9539
5·1545 $^1/_2$- „	0·80420	0·9784
2·5773 $^1/_4$- „	0·79830	0·9883
1·2886 $^1/_8$- „	0·79523	0·9958
Nitromethan in C_2H_5OH.		
η-Nitromethan = 0·5385 (C_2H_5OH = 1).		
92·589	1·06964	0·5003
71·837	1·00814	0·5143
48·856 $^8/_1$-molar	0·93804	0·5704
24·428 $^4/_1$- „	0·86532	0·7037
12·214 $^2/_1$- „	0·82924	0·8210
6·107 $^1/_1$- „	0·81092	0·9015
Allylsenföl in C_2H_5OH.		
η-Allylsenföl = 0·6100 (C_2H_5OH = 1).		
86·667	0·98226	0·5879
80·045	0·96732	0·5995
61·816	0·92827	0·6512
40·023	0·88062	0·7331
20·012	0·83692	0·8523
10·006	0·81496	0·9237
Nitrobenzol in Iso-C_4H_9OH.		
η-Nitrobenzol = 0·5493 (Iso-C_4H_9OH = 1).		
96·974	1·12532	0·4891
73·706	1·04846	0·5022
60·054	1·00300	0·5277
30·027	0·90273	0·6372
15·014	0·85226	0·7591

g in 100 ccm	s	η
Cyanbenzol in Iso-C_4H_9OH.		
η-Cyanbenzol = 0·3682 (Iso-C_4H_9OH = 1).		
88·722	0·98110	0·3617
77·078	0·95766	0·3701
61·777	0·92722	0·3965
30·888	0·86502	0·5282
15·444	0·83325	0·6751
7·722	0·81716	0·8005

Besondere Verhältnisse scheinen bei den Nitrotoluolen vorzuliegen.

1. *o*-Nitrotoluol in C_2H_5OH.

η-*o*-Nitrotoluol = 1·8373 (C_2H_5OH = 1).

40·6182	0·92469	1·0621
20·3091	0·85950	1·0135
10·1546	0·82613	1·0028
5·0773	0·80936	1·0144
2·6386	0·80129	1·0027

2. *m*-Nitrotoluol in C_2H_5OH.

η-*m*-Nitrotoluol = 1·8207 (C_2H_5OH = 1).

40·5806	0·92324	1·0510
20·2903	0·85887	1·0046
10·1452	0·82633	1·0006
5·0726	0·80955	0·9998
2·5363	0·80122	0·9997

3. *p*-Nitrotoluol in C_2H_5OH.

(Für sich nicht bestimmt, weil fest.)

	s	η
1/1-norm.	0·83733	0·9989
1/2- „	0·81563	1·0039
1/4- „	0·80421	1·0018

Hier findet sich also beim *o*-Nitrotoluol die sonst noch nicht beobachtete Erscheinung doppelten Wendepunktes, beim *m*-Nitrotoluol ein Minimum und beim *p*-Nitrotoluol zunächst eine Zunahme, darauf eine Abnahme, die möglicherweise auch einen zweiten Wendepunkt nach sich zieht.

Bei den Lösungen der Nitrotoluole (*o*- und vielleicht -*p*) wäre also für die innere Reibung die Kurve realisiert, die nach Nernst[1]) auch für den Verlauf des Dampfdrucks von Gemischen möglich erscheint.

Man kann daran denken, die Erscheinung mit Vorgängen zu verknüpfen, die der Hydratation entsprechen, es hat ja schon Poisseulle[2])

[1]) Nernst, Lehrbuch (2. Aufl.), Seite 111.

[2]) Mem. Sav. Etrang. **9**, 433.

für verschiedene Mischungen Maxima der Reibung gefunden, so vor allem bei der Mischung $C_2H_5OH + 3\,H_2O$. Aber diese zeigt ein Maximum der Dichte und das ist in unsern Fällen nicht vorhanden.

Diese Anomalie dürfte zum Teil darauf zurückzuführen sein, dass von beiden Stoffen grössere Molekeln vorhanden sind, die in den Lösungen teilweise, und zwar bei den einzelnen Stoffen in verschiedener Weise, zerfallen.

Eine Deutung lässt sich für die negative Reibung von Lösungen sowohl von Elektrolyten, als von Nichtelektrolyten in folgender Weise geben.

Der gelöste Stoff mindert die Menge des Lösungsmittels, setzt dadurch also die Reibung herab, anderseits tritt er selbst mit einem gewissen Wert in die Gesamtreibung ein. Je nach der Beschaffenheit der Funktionen, die die Konzentration des gelösten Stoffes mit der Abnahme der Reibung durch den Wegfall von Lösungsmittel und mit der Zunahme durch die eigene Reibung verknüpfen, kann die Änderung der Reibung erfolgen, und zwar abnehmend, zunehmend, gleichbleibend und mit Wendepunkt.

In letzterm Falle muss allerdings noch eine weitere Annahme gemacht werden, die der Beeinflussung der Reibung des Lösungsmittels durch den gelösten Stoff und umgekehrt. Es findet sich also nicht nur eine Änderung der Reibung durch die Veränderung der Konzentrationsverhältnisse in den Lösungen, sondern auch eine Veränderung der Reibung der einzelnen Stoffe gegenüber der im reinen Zustande.

Wir haben hier meines Erachtens die gleichen Verhältnisse zu erwarten wie bei den Dampfdruckkurven und ähnlichem für irgend einer Mischung. Die Änderung ist auch hier gegenseitig. Es kommt alles lediglich auf das Verhältnis von Abnahme und Zunahme an und es muss im besondern mit der Tatsache gerechnet werden, dass Ionen kleinere Reibung als das Wasser haben können. Gerade die Nichtberücksichtigung des letztern Umstandes hat die Erscheinung, der negativen Reibung auffälliger erscheinen lassen als sie eigentlich ist.

Dann aber, und hierin liegt die Bedeutung der Mühlenbeinschen Zahlen, kann ein Stoff die Reibung einer Lösung kleiner machen als die des Lösungsmittels, selbst wenn es an sich grössere Reibung hat als dieses.

Eine Erörterung über Deutung dieser Erscheinungen scheint mir nur möglich im Zusammenhang mit Betrachtungen über die Änderung des Lösungsmittels in den Lösungen überhaupt, bis zur Gewinnung bestimmter Ansichten hierüber scheint die weitere Verfolgung der innern Reibung von Lösungen aussichtslos und ohne allgemeines Interesse.

Ich übergehe die vielen Einzelheiten, die Mühlenbein hinsichtlich der Reibung einzelner organischer Stoffe und der Lösung dieser in Nichtelektrolyten gefunden hat, sie bieten nichts charakteristisches und neues.

Bemerkenswert ist nur, dass Cyanbenzol eine grössere Reibung hat als Chlorbenzol, sich also nicht in die Reihe der Halogenbenzole einordnen lässt, die mit zunehmendem Molekulargewicht zunehmende Reibung zeigen.

Cyanbenzol	1·3721	bei 25° bezogen auf Wasser von 25°
Chlorbenzol	0·8336	
Brombenzol	1·1764	
Jodbenzol	1·6909	

Noch nicht bekannt sind die unter gleichen Bedingungen bestimmten Reibungswerte von Nitromethan mit 0·6863, Acetonitril mit 0·3862, Allylsenföl mit 0·7763, sowie von Chinolin, das ich Seite 877 noch erwähne.

In Lösungen vergrössert im allgemeinen ein Stoff mit grösserer Reibung als das Lösungsmittel dessen Reibung und verkleinert sie im andern Falle, ausgenommen bei den schon besprochenen Fällen.

Hervorheben möchte ich den ausserordentlich geringen Einfluss, den zuweilen der gelöste Stoff übt, die Wirkung steht durchaus nicht im Verhältnis zur Reibung des reinen gelösten Stoffes.

So haben die Normallösungen in Benzol, bezogen auf dieses gegenüber den reinen Stoffen, ebenfalls auf Benzol bezogen, folgende Werte:

Stoff	Benzol	Anilin	Cyanbenzol	Chlorbenzol	Nitrobenzol
Normal in Benzol	1·000	1·1292	1·0470	1·0241	1·0798
Rein	1·0000	6·209	2·042	1·241	3·044

Während die innere Reibung der Lösungen sich nur um verhältnismässig geringe Beträge unterscheidet, ist dies bei den reinen Stoffen in ganz bedeutendem Masse der Fall.

Hieraus ergibt sich wohl ohne weiteres, dass, wie auch sonst, Regelmässigkeiten für die innere Reibung nur in verdünnten Lösungen verfolgt werden können, so also auch die in der Arrheniusschen Exponentialformel sich aussprechende Regelmässigkeit.

Bei den ausgeführten Lösungen finden sich Unterschiede in dem Gehalte an Benzol nur in geringem Grade, er beträgt im Liter für:

Benzol	Anilin	Cyanbenzol	Chlorbenzol	Nitrobenzol
797·26	796·32	787·70	786·36	786·27

Das Benzol ist dabei als Normallösung von Benzol in Benzol aufgefasst worden.

Wenn aber auch die Unterschiede im Benzolgehalt nur geringfügig sind, so kann doch auf ihnen der Unterschied in der Reibung mit beruhen. Dies zu beurteilen, ist aber so lange unmöglich, als über das Volumen des Lösungsmittels in der Lösung nichts bekannt ist.

Beim Vergleich der Lösungen von Benzolmonoderivaten ergibt sich in allen Lösungsmitteln (Benzol, Methylalkohol, Äthylalkohol und zum Teil Isobutylalkohol und Chloroform) dieselbe Reihenfolge wie bei den reinen Stoffen, abgesehen vom Cyanbenzol in Äthylalkohol wegen des oben besprochenen Verhaltens. Hierdurch rückt das Cyanbenzol in Äthylalkohol unter das Chlorbenzol, verhält sich also hier normal, wenn man das Molekulargewicht berücksichtigt. Wir erhalten die Reihen:

	in Benzol	in Methylalkohol	in Äthylalkohol
Benzol	797·26	719·50	721·70
Chlorbenzol	786·36	709·99	712·72
Cyanbenzol	787·70	710·51	712·73
Brombenzol	—	—	710·24
Nitrobenzol	786·27	710·73	713·15
Jodbenzol	—	—	705·85[1])
Anilin	796·32	721·95	—

Die beigefügten Zahlen bedeuten das im Liter Normallösung vorhandene Lösungsmittel in Gramm, wesentliche Verschiedenheiten finden sich also auch hier nicht vor.

Erwähnen möchte ich, dass in allen untersuchten Fällen bei gleich konzentrierten Lösungen sich nur geringe Schwankungen zeigten. Die durchschnittlichen Abweichungen betragen etwa 1 %, die Abweichungen steigen in maximo nicht über etwa 2 %. Diese natürlich zufällige Regelmässigkeit findet sich nicht beim Acetonitril und Nitromethan in äthylalkoholischer Lösung.

Auch bei den Biderivaten des Benzols scheint sich für jedes Isomere in den verschiedenen Lösungsmitteln dieselbe Reihenfolge der Reibungswerte zu zeigen, eine Regelmässigkeit in Bezug auf die Natur der Substituenten oder auf deren Stellung zu einander konnte aber ebensowenig nachgewiesen werden, wie bei der Untersuchung von Lauenstein[2]) für die wässrigen Lösungen der Natriumsalze organischer Säuren.

Einige ganz eigentümliche Beobachtungen sind von Mühlenbein noch gemacht worden, die ich hier wiedergebe, ohne dass ich eine nähere Erklärung versuchen möchte.

[1]) Interpoliert.

[2]) Diese Zeitschr. 9, 417 (1892).

Im einen Falle handelt es sich um das Nitrobenzol, das sowohl für sich, als auch in äthylalkoholischer Lösung einen höhern Reibungswert zeigte, wenn es frisch destilliert ist.

	s	η (Wasser = 1)
Präparat I, frisch destilliert	1·20243	2·0447
„ II, alt (3 Monate)	1·20151	2·0338
„ II, frisch destilliert	1·20180	2·0464

„ II gab eine Durchflusszeit
von 161·53" nachdem es frisch destilliert
von 160·88" nach etwa sechsstündigem Verweilen im Apparat
von 160·55" nach weiterm etwa zwölfstündigem Verweilen
von 160·52" für dasselbe frisch destillierte Präparat nach etwa 18stündigem Verweilen ausserhalb des Apparates.

Aus 160·52" berechnet sich $\eta = 2·0337$, also wie oben für Präparat II gefunden.

Es scheint hiernach zwei Formen beim Nitrobenzol zu geben, die sich im Gleichgewicht befinden, das sich mit der Temperatur verschiebt.

In der äthylalkoholischen Lösung ist der Unterschied noch etwas grösser, Versuche über die Umwandlung, bezw. über die Umwandlungszeit sind hier nicht gemacht worden.

Ganz ausserordentliche Verschiedenheiten in den Werten der innern Reibung zeigen Chinolinpräparate verschiedener Herkunft.

Untersucht sind sechs Präparate, ich führe die Werte ebenso wie die der $^1/_1$ äthylalkoholischen Lösung nachstehend an.

	K	s	η (Wasser = 1)	$^1/_1$-n. in Alkohol s	$^1/_1$-n. in Alkohol η (Wasser = 1)
Präparat I (Merck)	232–240	1·08229	5·0960	0·83166	1·4715
„ II „	232–238	1·08343	5·0927	0·83129	1·4651
„ III (Kahlbaum)	232–234	1·09288	3·8124	0·83289	1·4496
„ IV „		1·09224	3·8059		1·4511
„ V (Höchst)	232–233	1·09351	3·8181	0·83300	1·4451
„ VI (nach Skraup) im Institut dargestellt	232–234	1·09349	3·8597	0·83241	1·4507

Auffällig ist an diesen Versuchen besonders die geringe Verschiedenheit in den alkoholischen Lösungen, die man dahin deuten könnte, dass in den Lösungen eine Umlagerung etwa vorhandener Formen stattfindet.

Eine nähere Untersuchung dieser Eigentümlichkeiten ist wünschenswert.

Leipzig, am 22. November 1903,
Physik.-chem. Laboratorium der Universität.

Druckfehlerberichtigung zu Band 46 (Abhandlung Meyer Wilderman).

Seite 44, Zeile 9 von unten, lies: $t = \frac{0{\cdot}02\,T^2}{\omega}$ **an Stelle von** $t = \frac{0{\cdot}02\,T}{\omega}$.

Seite 46 (Tabelle 2) und Seite 47 (Tabelle 3), sowie Seite 51 (Tabelle 7) und Seite 58 (Tabelle 8) lies: $100\,i,\ 100\,\Delta,\ (100\,\Delta)^2,\ 100(1-\Delta)$ **an Stelle von** $i,\ \Delta,\ \Delta^2,\ 1-\Delta$; **auch** $\frac{(100\,\Delta)^2.\,\alpha}{100(1-\Delta)} = 100\,k$ **an Stelle von** $\frac{\Delta^2.\,\alpha}{1-\Delta} = k$.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.